Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution von organischen Verbindungen und ihrer Fähigkeit, saure Goldhydrosole zu fällen

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Georg August-Universität zu Göttingen

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

vorgelegt von

Dr.-Ing. **John A. Gann**

(Wooster, Ohio, U. S. A.)

Göttingen 1916.

DRESDEN und LEIPZIG 1916

Theodor Steinkopff, Verlagsbuchhandlung

Angenommen von der math. naturw. Abteilung.

Tag der mündlichen Prüfung: 3. August 1916.

Referent: Prof. Dr. R. Zsigmondy.

Die Arbeit erscheint gleichzeitig in den **„Kolloidchemischen Beiheften“** (Ergänzungshefte zur „Kolloid-Zeitschrift“), Monographien für reine und angewandte Kolloidchemie, Band VIII, Heft 8—10. Herausgegeben von Prof. Dr. **Wo. Ostwald.** (Verlag von **Theodor Steinkopff, Dresden** und **Leipzig.**)

Meiner lieben Mutter

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institute für Anorganische Chemie der Universität Göttingen im Winter-Semester 1915/16 und Sommer-Semester 1916 ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Richard Zsigmondy, für sein Interesse, welches er meiner Arbeit entgegenbrachte und für die liebenswürdigen Ratschläge und Unterstützung, die er mir erteilte, meinen herzlichen Dank aussprechen.

John A. Gann.

1. Einleitung.

Der Einfluß des Schüttelns von kolloiden Lösungen und Suspensionen mit nicht mischbaren organischen Flüssigkeiten wie Benzol, Chloroform und dgl. auf die Stabilität der ersteren ist in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen[1]). Die meisten der Untersucher kommen zu denselben allgemeinen Schlußfolgerungen, daß nämlich sowohl Kolloide als auch Suspensionen beim Schütteln mit organischen Flüssigkeiten wie Benzol, Chloroform usw. ausgefällt werden, wobei die gefällte Substanz sich an den Grenzflächen der beiden Flüssigkeiten abscheidet. Anderseits fand R. Zsigmondy[2]), daß das nach seiner Formolmethode[3]) dargestellte kolloide Gold selbst nach langem Schütteln diese Erscheinung vermissen läßt, vorausgesetzt, daß alle verwendeten Reagenzien rein sind. Weitere Untersuchungen Zsigmondy's führten nicht nur zur Lösung des zwischen seinen Ergebnissen und jenen der anderen Autoren bestehenden anscheinenden Widerspruches und zur Aufstellung allgemeiner Sätze betreffs der Stabilität kolloider Lösungen und Suspensionen, sondern auch zur Entdeckung mehrerer bemerkenswerter Reaktionen des kolloiden Goldes. Zsigmondy's Ergebnisse, die uns in diesem Falle besonders interessieren, seien im Folgenden kurz zusammengefaßt:

1. Die Abscheidung an den Grenzflächen erfolgt nur dann, wenn die Teilchen groß genug sind, um das System als Suspension ansprechen zu können[4]), gleichgiltig ob nun die Teilchen schon ursprünglich diese Dimensionen hatten oder dieselben durch Koagulation herbeigeführt wurden.

2. In echt kolloiden Goldlösungen[5]) erfolgt keine Koagulation und nachfolgende Abscheidung an den Grenzflächen, solange alle verwendeten Reagentien absolut rein sind. Demnach fungieren Benzol,

---

[1]) Winkelblech, Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1953 (1906); E. Jordis, Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 540 (1907); F. B. Hofmann, Zeitschr. f. physik. Chem. **83**, 384 (1913); W. Reinders, Koll.-Zeitschr. **13**, 235 (1913).

[2]) R. Zsigmondy, Chem.-Ztg. **129**, 817 (1915); Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 102 (1916) und besonders Zeitschr. f. anorg. Chem. 1916.

[3]) R. Zsigmondy, Liebig's Ann. **301**, 30 (1898).

[4]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie (Leipzig 1912), 19.

[5]) R. Zsigmondy, ibid., 19.

Chloroform usw. nicht als fällende Agenzien, sondern unterstützen nur die Abscheidung des bereits koagulierten Goldes.

3. Wenn Ausfällung erfolgt ist, so ist die gleichzeitige Anwesenheit und Wirkung zweier Faktoren notwendig:

A. Die Goldlösung muß schwach sauer sein, wie das von W. Reinders und anderen verwendete Donau'sche Hydrosol, dessen Wasserstoffionen-Konzentration $[H^+] = 10^{-3}$ mol pro Liter beträgt. (Aehnliche Ergebnisse wurden mit nach der Formolmethode dargestellten Goldsolen erhalten, denen $\frac{n}{10}$ HCl bis zur Erreichung der Konzentration $[H^+] = 10^{-3}$ mol pro Liter zugesetzt wurde.) Obgleich die Stabilität der negativ geladenen Goldteilchen durch kleine Mengen von Alkali erhöht, durch solche von Säure vermindert wird, übt jene kleine Säurekonzentration keinen merklichen Einfluß auf die Stabilität des kolloiden Goldes in Hinsicht auf dessen Fällbarkeit durch Elektrolytzusatz oder durch Schütteln mit organischen Flüssigkeiten aus.

B. Zweitens ist die Anwesenheit einer gewissen kleinen Menge von Verunreinigungen oder fremden Substanzen im Goldhydrosol selbst oder in der organischen Flüssigkeit notwendig, bzw. müssen dieselben während des Schüttelns eingeführt werden, z. B. durch Verschließen der Flaschenmündung mit dem Finger. Mit anderen Worten: die Säure bleibt unwirksam bei Abwesenheit gewisser Verunreinigungen, und diese Verunreinigungen sind in der Regel unwirksam, so lange die Goldlösung schwach alkalisch ist.

4. Bezüglich der Natur der wirksamen Verunreinigungen zeigte sich, daß Eiweißstoffe wie Gelatine, Albumin, Pepton, sowie tierische Sekrete als Schweiß, Speichel, Milch und ferner basische Farbstoffe eine Fällung schwachsaurer Goldsole bewirkten, während andere Körper, wie Gummiarabikum, Stärke, Dextrin, Glyzerin, stearinsaures Kalium, Glykokoll und Alanin keine derartige Wirkung hatten.

5. Als quantitativer Maßstab der zur Fällung solch saurer Goldsole nötigen Eiweißmenge wurde der Begriff „Umschlagzahl", abgekürzt U-Zahl eingeführt, der folgendermaßen zu definieren ist: „Die Umschlagzahl ist diejenige Eiweißmenge in Milligrammen, welche einen Umschlag von 10 ccm hochroten Goldsols in Violett oder Dunkelviolett bewirkt." Die U-Zahlen aller untersuchten Proteine waren sehr klein und hatten annähernd denselben Wert von 0,002—0,004, ohne Rücksicht auf die spezifische

Natur der verschiedenen Proteine und ihre Schutzwirkung auf alkalische Goldsole.

6. Für diesen auffallenden Unterschied im Verhalten saurer und alkalischer Goldsole wurden zwei mögliche Erklärungen gegeben: 1. Eine gegenseitige Ausfällung entgegengesetzt geladener Kolloide, indem das Gold sowohl in verdünnten sauren als alkalischen Lösungen negativ geladen ist, während Eiweißkörper, deren isoelektrischer Punkt bei ca. $[H^+] = 2 \times 10^{-5}$ mol pro Liter[1]) liegt, in Lösungen von $[H^+] = 10^{-3}$ mol pro Liter positive Ladung aufweisen. 2. Die Eiweißkörper reagieren chemisch mit der Säure, wobei es zur Entstehung vielwertiger Kationen kommt, die nach der „Wertigkeitsregel" schon in außerordentlich großen Verdünnungen imstande sind, Goldsole zu fällen.

Aus diesen Untersuchungen Zsigmondy's geht hervor, daß ein saures Goldhydrosol nur von Substanzen gefällt wird, die durch eine komplizierte molekulare Struktur und die Anwesenheit von Stickstoff in ihrem Molekül gekennzeichnet sind und daß diese Substanzen in außerordentlich geringfügigen Mengen wirksam sind. Anderseits sind solche Produkte des hydrolytischen Eiweißabbaues, wie Glykokoll, Alanin usw., die gleichfalls Stickstoff enthalten, aber den komplizierten Aufbau des Moleküls entbehren, ohne Wirkung auf saure Goldsole. Es fragt sich nun, wie die Produkte der unvollständigen Eiweißhydrolyse wirken. Diese Verbindungen stellen einen allmählichen Uebergang von den hochkomplizierten Eiweißkörpern zu den einfach gebauten Aminosäuren dar, und es war sehr interessant zu prüfen, ob auch eine entsprechende Aenderung der U-Zahl stattfindet. Ferner sollte noch untersucht werden, ob die U-Zahl nur von der relativen Größe des Moleküls oder auch von der inneren Anordnung der Atome im Molekül abhängig ist. In folgenden Untersuchungen sollen nun die Beziehungen zwischen Umschlagszahl und Konstitution organischer Verbindungen näher studiert werden.

Es sei gleich vorweggenommen, daß die erste große Schwierigkeit, die sich uns entgegenstellte, in der Gewinnung wohl definierter und chemisch reiner, intermediärer Abbauprodukte bestand. Diese Verbindungen können ungefähr in folgende Gruppen eingeteilt werden: 1. Albumosen und Peptone, 2. Polypeptide, 3. einfache Aminosäuren, Die Mehrzahl dieser Verbindungen ist mehr vom physiologischen als vom technischen und kommerziellen Standpunkt von Interesse und

[1]) L. Michaelis, Biochem. Zeitschr. **24**, 80; **30**, 143 (1910); **33**, 81, und **47**, 250 (1912).

daher nicht im Handel erhältlich. Wenn nun Eiweißstoffe hydrolytisch zerlegt werden, so sind in dem Reaktionsgemisch ganze Reihen von Verbindungen anwesend, deren Trennung und Reinigung namentlich durch den Umstand sehr gehindert werden, daß viele derselben, und zwar besonders die komplizierteren, nicht kristallisieren. Die Synthese vieler Polypeptide ist ja in den letzten Jahren gelungen, aber ein solches Verfahren erschien in Anbetracht der damit verbundenen kostspieligen und zeitraubenden Arbeit nicht angezeigt. Wir richteten daher, nach Untersuchung der verfügbaren oder leicht darstellbaren Albumosen, Peptone, Polypeptide und Aminosäuren, unsere Aufmerksamkeit auf andere Klassen von Stickstoffverbindungen. Zunächst wurden die Farbstoffe untersucht, denn R. Zsigmondy[1]) hatte beobachtet, daß ein saures Goldhydrosol durch Fuchsin gefällt wird. Ferner wurden einige Alkaloide, Harnstoffderivate und schließlich die einfacheren Aminoverbindungen untersucht. Es war zu erwarten, daß man mit diesen zugänglichen und leicht zu reinigenden Stoffen gleichfalls zu Resultaten kommen würde, die einen Zusammenhang zwischen U-Zahl und chemischer Konstitution erkennen lassen.

Die angewandten, allgemeinen Versuchsmethoden waren den früheren von Zsigmondy ähnlich. Das fällende Agens wurde tropfenweise unter ständigem Schütteln zu 10 ccm Goldhydrosol zugesetzt, das sich in einem 50 ccm Erlenmeyerkölbchen befand. Durch Verwendung einer in Hundertelkubikzentimeter geteilten 1 ccm-Pipette konnte die zur Herbeiführung des Farbenumschlags nötige Menge genau bestimmt werden. Die U-Zahl kann dann leicht aus der Zahl der gebrauchten ccm und der Konzentration der Lösung berechnet werden. Dieses Titrationsverfahren scheint auf den ersten Blick einfach zu sein, doch zeigte sich bald, daß gewisse Umstände sorgfältigst beachtet werden müssen, da bei deren Nichtbeachtung sich gewaltige Schwankungen der U-Zahlwerte ergeben. In der Tat kann es sich ereignen, daß die gewünschte Reaktion gänzlich verborgen bleibt und es an Stelle der Fällung des Goldes zu einer Schutzwirkung kommt. Die wichtigsten dieser Umstände sind: 1. Die Geschwindigkeit, mit welcher das Fällungsmittel zum kolloiden Gold zugesetzt wird. 2. Die Konzentration des Fällungsmittels. 3. [H+] Konzentration des Goldhydrosols. 4. Reinheit der Gefäße und Meßgeräte. Die Wichtigkeit des letzten Punktes ist selbstverständlich, namentlich, wenn man die außerordentliche Empfindlichkeit des sauren Goldhydrosols gegen Eiweißkörper bedenkt. Bloßes

[1]) R. Zsigmondy, loc. cit. 2.

Waschen mit Wasser erwies sich als unzureichend, weshalb alle Gefäße gründlich mit einer Mischung von H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$ gereinigt, mit Wasser gewaschen und ausgedämpft wurden. Alle Bestimmungen wurden so oft durchgeführt, bis übereinstimmende Werte erhalten wurden. Es wird zweckmäßig sein, die Besprechung der anderen Umstände zu verschieben, bis wir etwas mehr über die spezifische Wirkung verschiedener Typen von Verbindungen wissen; vorderhand sei nur bemerkt, daß alle jene Vorsichtsmaßregeln, welche sich nach den Abschnitten 9—13 dieser Arbeit als notwendig herausstellten, sorgfältig beobachtet wurden. Es soll noch besonders hervorgehoben werden, daß in den folgenden Tabellen für jede Substanz je zwei Werte der U-Zahlen angegeben sind, von denen der kleinere auf den Farbton Rotviolett, der größere auf Blauviolett sich bezieht.

2. Herstellung der kolloiden Goldlösungen.

Zu den meisten Untersuchungen wurden folgende Hydrosole verwendet.

1. Au_F; nach der Zsigmondy'schen Formol-Keimmethode[1]) hergestellt.

2. Au_{Do}; nach Donau[2]) durch Reduktion von sauren Goldsalzen mittelst CO gewonnen.

3. Au_{Fs}; normales Zsigmondy'sches Formolhydrosol, dem so viel HCl zugesetzt wurde, bis die Säurekonzentration die nämliche war, wie in dem Donau'schen Hydrosol. Die zuletzt genannte Lösung hat vor der Donau'schen den entschiedenen Vorteil, daß sie viel heller rot gefärbt ist als diese und daher einen viel schärferen Farbenumschlag ins Violett ergibt[3]). Die Beschreibung der anderen, später verwendeten Goldhydrosole findet sich in den Abschnitten 10—13. Da die $[H^+]$-Konzentration eine sehr wichtige Rolle spielt, wurde große Sorgfalt auf die Abmessung aller Reagenzien verwendet.

Goldhydrosol nach der Formolmethode (abgekürzt Au_F).

2,5 ccm einer Goldchloridlösung von 6 g $Au Cl_3 HCl . 4 H_2O$ im Liter, 3 ccm einer 0,18 normalen Kalium-Karbonatlösung, 1 ccm „Keimflüssigkeit“[4]) werden mit 115 ccm sehr reinem Wasser verdünnt und zum

[1]) R. Zsigmondy, Liebig's Ann. **301**, 30 (1898).

[2]) J. Donau, Monatsh. f. Chem. **26**, 525 (1905).

[3]) Vgl. R. Zsigmondy, loc. cit. 2.

[4]) Diese Menge von Keimlösung wurde gewählt, weil dann die so erhaltenen Hydrosole Teilchen von annähernd der gleichen Größe wie in den Hydrosolen

Sieden erhitzt und dann mit 5 ccm Formaldehydlösung (3 ccm 30 Proz. Formol pro Liter) reduziert. Nach Verdünnung auf 125 ccm enthielt das Goldhydrosol:

57,86 mg	Au		pro Liter
1,173 Milliäquivalent		KCl	„ „
0,4370	„	HCOOK	„ „
2,740	„	K_2CO_3	„ „
0,00233 Millimol		K_2HPO_4	„ „

Goldhydrosol nach J. Donau (abgekürzt Au_{Do}).

2,5 ccm $AuCl_3HCl$ (6 g pro Liter) wurden auf 125 ccm verdünnt und durch Durchleiten eines langsamen Stromes von CO durch die Lösung reduziert. Die kolloide Lösung enthielt:

57,40 mg	Au	pro Liter
1,164 Milliäquivalent	HCl	„ „

Saures Goldhydrosol nach der Formolmethode (abgekürzt Au_{Fs}). 4,06 ccm $\frac{n}{10}$ HCl wurden tropfenweise unter beständigem Schütteln zu 100 ccm Au_F zugesetzt. Die Lösung enthielt:

55,60 mg	Au		pro Liter
1,164 Milliäquivalent		HCl	„ „
3,760	„	KCl	„ „
0,420	„	HCOOK	„ „
0,00224 Millimol		K_2HPO_4	„ „

Dieses saure Goldhydrosol erwies sich als fast ebenso stabil wie die Au_F-Lösung. Selbst nach mehreren Monaten hatte es die ursprüngliche tiefe Rotfärbung und zeigte keine größere Neigung zur Sedimentation als Goldhydrosol Au_F. Die Zahl der Teilchen eines zwei Wochen alten Au_{Fs} wurde durch Auszählung im Ultramikroskop bestimmt und zeigte gegen das ursprüngliche eine Abnahme von nur 2—3 Proz., ein Wert, der so klein ist, daß er in den Fehlerbereich der Zählung fällt.

---

nach Donau enthalten. Die Keimlösung wurde nach Zsigmondy [Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 65 (1906)] hergestellt und hatte nach Verdünnung auf 125 ccm folgende Zusammensetzung:

0.05740 mg	Au		pro ccm
0,001164 Milliäquivalent		KCl	„ „
0,002574	„	K_2CO_3	„ „
0,000291 Millimol		K_2HPO_4	„ „

Es wurde dabei angenommen, daß durch die Reduktion von $AuCl_3HCl$ der P zu H_3PO_3 oxydiert, welche dann durch den Sauerstoff der Luft in H_3PO_4 übergeht.

3. Albumosen und Peptone.

Die ersten Abbauprodukte des Eiweißmoleküls, gleichgiltig, durch welche Mittel dieser Abbau verursacht wird, sind Albumosen und Peptone. Diese Substanzen werden von einigen Forschern noch als Eiweißkörper im weiteren Sinne aufgefaßt, denn sie weisen noch gewisse Reaktionen der Proteine auf und liefern bei der weiteren hydrolytischen Zerlegung dieselben Endprodukte wie das Eiweiß selbst. Sie ähneln in Hinsicht auf ihre amphotere Natur den Eiweißkörpern, unterscheiden sich aber von diesen in jenen physikalischen und chemischen Eigenschaften, die mit der Molekülgröße und der kolloiden Beschaffenheit zusammenhängen. Von dieser Tatsache wird bei der Trennung der verschiedenen Albumosen und Peptone von einander praktische Anwendung gemacht. Abgesehen von einigen kleinen Modifikationen gründet sich das hier gebrauchte Verfahren auf die Methode von E. P. Pick[1]). Diese Modifikationen ergaben zwar einen beträchtlichen Materialverlust [2]), lieferten aber wahrscheinlich reinere Produkte. Der größte Teil der Untersuchungen Pick's wurde mit „Peptonum siccum" (Witte) ausgeführt, welches Präparat auch in der folgenden Untersuchung benützt wurde. Es entsteht bei Einwirkung von künstlichem Magensaft auf Fibrin und besteht in einer Mischung verschiedener Albumosen und Peptone, deren relatives Mengenverhältnis von der Dauer der Einwirkung des Magensaftes abhängt.

Die Trennungsmethode sei im folgenden kurz beschrieben: 10 g Wittepepton wurden mit warmem Wasser, das zwecks Lösung der in reinem Wasser unlöslichen Heteroalbumosen mit 1—2 g $(NH_4)_2SO_4$ versetzt worden war, behandelt. Nach Kühlung der Lösung, Neutralisation mit $\frac{n}{10}$ H_2SO_4 und Verdünnen auf 100 ccm, wurde unter ständigem Umrühren ein gleiches Volumen von gesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lösung zugesetzt. Der Niederschlag der primären Albumosen wurde über Nacht stehen gelassen, dann filtriert und mit halbgesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lösung gründlich gewaschen, der Rückstand in verdünnter $(NH_4)_2SO_4$-Lösung gelöst und mit dem gleichen Volumen 96 Proz. Alkohols behandelt, wobei nur die Heteroalbumosen ausfielen. Diese

[1]) E. P. Pick, Zeitschr. f. physiol. Chem. **24**, 246 (1897); **28**, 219 (1899); Hofmeister's Beitr. **2**, 481 (1902). S. a. O. Cohnheim, Chemie d. Eiweißkörper (3. Aufl.), 103—105.

[2]) Dies gilt namentlich für die Dialyse. W. Kühne, Zeitschr. f. Biol. **29**, 1 (1892), schätzt diesen Verlust auf 25—30 Proz. für die verschiedenen Albumosen und 50 Proz. für die Peptone.

wurden abfiltriert, mit 50 Proz. Alkohol gewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Die Lösung der Protoalbumosen wurde in einen Sterndialysator gebracht und enthielt nach sechs Tagen nur Spuren von Sulfat. Diese Lösung wurde am Wasserbad auf ein sehr kleines Volumen eingeengt und die Protoalbumosen über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet. Zu dem Filtrat der primären Albumosen wurde das gleiche Volumen von gesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lösung zugesetzt, so daß eine $^3/_4$ mit $(NH_4)_2SO_4$ gesättigte Mischung entstand. Die ausgefällte, schleimige Masse der Deuteroalbumosen A wurde über Nacht stehen gelassen, dann filtriert, mit $^3/_4$ = gesättigtem $(NH_4)_2SO_4$ ausgewaschen, in Wasser gelöst und dialysiert bis nur Spuren von Sulfat nachweisbar waren. Die Lösung wurde eingedampft und die Deuteroalbumosen A, wie im Falle der primären Albumosen, getrocknet. Das Filtrat wurde mit festem $(NH_4)_2SO_4$ gesättigt, und nach 24stündigem Stehen wurden die Deuteroalbumosen B abfiltriert, mit gesättigter $(NH_4)_2SO_4$ gewaschen, durch Dialyse gereinigt und getrocknet. Die Deuteroalbumosen C wurden dann durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ Volumen mit $(NH_4)_2SO_4$ gesättigter $\frac{n}{5}$ Schwefelsäure gefällt, gewaschen, dialysiert und wie oben getrocknet.

Um die Peptone, welche durch gewöhnliche Salzlösungen nicht gefällt werden, zu trennen, empfiehlt Pick den Zusatz einer Lösung von Jod in Jodkali zu dem albumosenfreien Filtrat. Der so erhaltene Niederschlag von Peptonen konnte dann auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in Alkohol in seine verschiedenen Anteile zerlegt und durch wiederholtes Waschen mit Aether und Chloroform vom Jod befreit werden. Diese Methode wurde an einem kleinen Teil der Peptonlösung versucht, aber schließlich aufgegeben, denn der Verlust war bei so vielen Operationen sehr groß, und außerdem bestand unser Wittepepton hauptsächlich aus Albumosen und nur zum kleinen Teil aus Peptonen. Es wurde dann folgendes Verfahren angewendet, wobei eine Trennung der Peptone in verschiedene Fraktionen nicht weiter versucht wurde: Das Filtrat von den Albumosen wurde am Wasserbade so lange eingedampft, bis sich eine konzentrierte Lösung von Peptonen gebildet hatte und der größte Teil des $(NH_4)_2SO_4$ auskristallisiert war. Die gekühlte Lösung wurde dann mit dem neunfachen Alkoholvolumen behandelt, wobei alles $(NH_4)_2SO_4$ bis auf eine geringe Spur ausfiel. Die dann durch Verdampfen des Alkohols erhaltenen Peptone wurden im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Die U-Zahl der laut Obigem

dargestellten Substanzen[1]) sind in Tabelle I zu finden. Diese Tabelle enthält auch die Ergebnisse der Versuche mit Gelatine und Erepton, einem Handelspräparat nach Prof. E. Abderhalden, bestehend aus „vollständig abgebautem Fleisch". Daß diese Probe von Erepton keine Albumosen enthielt, wurde durch ihre vollkommene Indifferenz gegen eine gesättigte Lösung von $(NH_4)_2SO_4$ in $\frac{N}{5}$ H_2SO_4 erwiesen. Eine Trennung der verschiedenen in ihr enthaltenen Peptone wurde nicht versucht.

Tabelle I.

U-Zahl mit Albumosen und Peptonen.

Substanz	Konzentration Proz.	Au_{Do}	Au_{Fs}	Au_F*)
Gelatine	0,001 –0,01	0,002 –0,004	0,002 –0,004	∞
Wittepepton	0,0001-0,01	0,002 –0,004	0,002 –0,004	0,3 –0,5
Heteroalbumosen	0,001 –0,01	0,002 –0,003	0,002 –0,004	>10**)
Protoalbumosen	0,001 –0,01	0,003 –0,004	0,0020-0,0035	>10**)
Deutero-albumosen A	0,0005-0,02	0,002 - 0,004	0,0025-0,004	0,20–0,26
Deutero-albumosen B	0,001 –0,01	0,0020-0,0035	0,0020-0,003	0,20–0,40
Deutero-albumosen C	0,001 - 0,01	0,003 –0,004	0,0020-0,0035	–
Peptone	0,01 –0,10	0,04 –0,06	0,04 –0,06	0,4 –0,6
Erepton (nach Abderhalden)	0,001 –0,10	0,02 –0,04	0,02 –0,03	10 -16

*) Konzentration der Eiweißlösungen bei Au_F = 0,01 — 1,00 Proz. der Ereptonlösung 1,00 Proz.

**) Langsamer Umschlag in Violett.

Die letzte Kolonne von Tabelle I enthält die Fällungszahlen der verschiedenen Albumosen und Peptone mit dem alkalischen Goldhydrosol Au_F. F. N. Schulz und R. Zsigmondy[2]) hatten zum ersten Male beobachtet, daß im Gegensatz zu den meisten Eiweißkörpern gewisse Albumine keine Schutzkolloide sind. E. Zuntz[3]) setzte diese Untersuchungen fort und fand, daß die meisten der primären Albumosen Schutzkolloide sind, während die sekundären Albumosen und Peptone die alkalischen Goldhydrosole fällen. Die vorstehenden Ergebnisse

[1]) Keine dieser Substanzen, mit wahrscheinlicher Ausnahme der beiden primären Albumosen, Proto- uud Heteroalbumosen, sind reine, chemische Stoffe, sondern vielmehr Mischungen einer Anzahl von Substanzen, die in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich sind. Siehe E. P. Pick, loc. cit., S. 11.

[2]) F. N. Schulz und R. Zsigmondy, Hofmeister's Beitr. z. chem. Physiol. u. Path. **3**, 137 (1902).

[3]) E. Zuntz, Archives internat. de Physiol. **1**, 429 (1904); Bull. Soc. des Sc. méd. et. nat. **64**, 174 (1906); s. a. R. Zsigmondy, Lehrb. d. Kolloidchemie 1912, 113—116.

sind in guter Uebereinstimmung mit jenen von E. Zuntz, mit der einzigen Ausnahme, daß die primären Albumosen gleichfalls eine schwache Fällung von Au_F verursachten. Dieser beobachtete Unterschied beruht vielleicht auf einem der in Abschnitt 9—13 betrachteten Faktoren. Wir sehen weiter, daß verschiedene Albumosen, primäre wie sekundäre, die gleiche U-Zahl ergeben, wie die nahestehenden, genuinen Proteine, während die Peptone, die sich schon weiter von den Eiweißkörpern entfernen und eine einfachere molekulare Struktur besitzen, U-Zahlwerte ergeben, die annähernd 15mal größer sind. Es scheint so aus diesen Versuchen hervorzugehen, daß man auch die U-Zahl verwenden kann, um Albumosen und Peptone zu unterscheiden. Eine genauere Prüfung dieser Werte wird mit Vorteil erst nach Untersuchung der einfacheren hydrolytischen Abbauprodukte und der anderen Typen von Stickstoffverbindungen geschehen können.

4. Polypeptide und Eiweißabbauprodukte.

Die mit diesen Körpern erhaltenen Ergebnisse finden sich in Tabelle II verzeichnet.

Tabelle II.

U-Zahl mit Polypeptiden und Eiweißabbauprodukten.

Substanz	Formel	Konzentration in Proz.	Au_{Fs}	Au_{Do}
Glykokoll	CH_2NH_2-COOH	4	80	80
Alanin	$CH_3-CH\ NH_2-COOH$	4	12–14 18–20*)	12–14 18–20*)
Leuzin	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CHNH_2-COOH$	1	40	40
Leuzylglyzin	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CHNH_2-CO-NHCH_2-COOH$	2	20	20
Asparaginsäure	$COOH\text{-}CHNH_2CH_2\text{-}COOH$	0,4**)	20	20
Glutaminsäure	$COOH-CHNH_2-CH_2-CH_2-COOH$	1	2,5–3,0	2,5–3,0
Histidinchlorhydrat	$HC(N)=N(CH)-C(CH_2)-CHNH_2-COOH\cdot HCl$	0,4-0,004	0,10-0,16	0,12-0,20

*) Nach einmaligem Umkristallisieren. **) Gesättigte Lösung.

Einige dieser Werte scheinen nicht nur einander zu widersprechen, sondern auch im Gegensatz zu den Ergebnissen R. Zsigmondys[1]) zu stehen. So fand R. Zsigmondy beispielsweise, daß Glykokoll, Alanin und Leuzin keine Farbenänderung in einem sauren Goldhydrosol bewirkten. In unserem Falle jedoch bewirkte Alanin Fällung, während die beiden anderen Aminosäuren ohne Wirkung waren. Die Ursache dieser Unstimmigkeiten ist wahrscheinlich auf die Anwesenheit von Verunreinigungen im Alanin zurückzuführen. Alanin wird hauptsächlich auf zwei Wegen gewonnen: erstens synthetisch aus Aldehydammoniak und zweitens durch hydrolytischen Abbau von Eiweißkörpern. Angenommen, die verwendete Alaninprobe wäre auf letzterem Wege dargestellt worden, so würde schon eine Verunreinigung von 0,01 Proz. nicht abgebautem Eiweißstoffes eine U-Zahl von der beobachteten Größenordnung ergeben. Eine solche Erklärung wird durch die Tatsache plausibel gemacht, daß die Umkristallisation des Alanins eine entschiedene Zunahme der U-Zahl bewirkte und daß bei der Fällung des Wittepeptons als Nebenprodukt erhaltene $(NH_4)_2SO_4$ eine ähnliche Erscheinung bei wiederholter, fraktionierter Kristallisation zeigte. Andererseits war die Alaninprobe, mit der R. Zsigmondy arbeitete, vermutlich ein eiweißfreies, synthetisches Produkt. Es hat dann Alanin in Wirklichkeit eine viel größere U-Zahl, als hier angegeben ist. Das Gesagte gilt auch für Glutaminsäure, die gewöhnlich durch Hydrolyse von Eiweißkörpern mit verdünnter H_2SO_4 erhalten wird. Mit Histidin liegt die Sache anders. Das verwendete Präparat war ein sorgfältig hergestelltes und gereinigtes Produkt, für dessen Ueberlassung wir Herrn Prof. A. Windaus zu tiefem Danke verpflichtet sind. Wir haben es hier mit einem schönen Beispiel einer Verbindung zu tun, deren U-Zahl zwischen den U-Zahlen der einfachsten Aminosäuren, Glykokoll und Alanin und jenen des hochgebauten Eiweißkörpers steht. Wie bereits bemerkt, sind die für unseren Zweck am besten geeigneten Verbindungen von diesem Typus nicht im Handel erhältlich, und ihre Herstellung liegt außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit, so daß wir uns auf die oben untersuchten Substanzen beschränken mußten. Die in den folgenden Kapiteln untersuchten Reihen von Stickstoffverbindungen haben jedoch vor den Eiweißabbauprodukten den erheblichen Vorteil, daß sie es uns ermöglichen, deutliche, durch die Struktur bedingte Einflüsse auf die U-Zahl zu beobachten.

---

[1]) R. Zsigmondy, loc. cit. 2.

5. Farbstoffe.

Die hier untersuchten Farbstoffe sind sämtlich die reinsten Handelspräparate der Firmen Kahlbaum und Grübler. Sie werden am besten zu drei allgemeinen Gruppen zusammengefaßt und betrachtet, nämlich: Azofarbstoffe, Di- und Triphenylmethanfarbstoffe und Chinkoniminfarbstoffe; die letztere Gruppe umfaßt auch die Akridin- und Xanthenfarbstoffe. Tabelle III zeigt, daß, wenn wir die Glieder einer homologen Reihe betrachten, die U-Zahlen rasch mit der Zunahme der Aminogruppen abnehmen und zweitens, daß, je größer die Anzahl der schon anwesenden Aminogruppen im Molekül[1]) ist, um so kleiner ist die Abnahme der U-Zahl bei Einführung einer weiteren Aminogruppe[2]). Daß wirklich die Anzahl der Aminogruppen und nicht etwa die der Stickstoffatome, der maßgebende Faktor ist, zeigt der Vergleich von Chrysoidin mit Benzidin. Beide Verbindungen enthalten zwei Aminogruppen, und beide haben die gleiche Wirksamkeit, obwohl erstere im ganzen vier, letztere nur zwei Stickstoffatome enthält. Wir haben es hier mit einem konstitutiven Einfluß zu tun; die Azogruppe — N = N — als solche scheint für die U-Zahl indifferent zu sein.

Tabelle III.
U-Zahl mit basischen Azofarbstoffen.

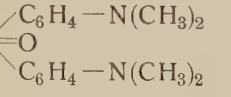
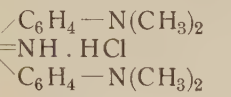
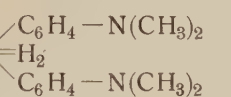
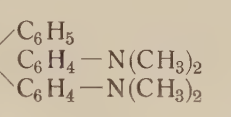
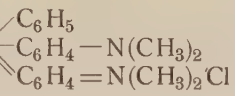
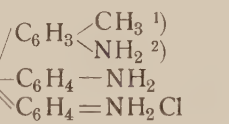
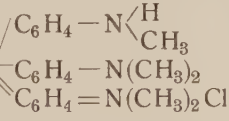
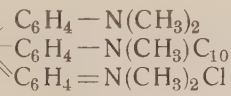
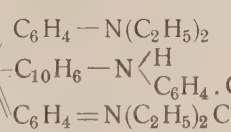
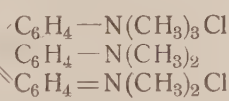
Farbstoff	Formel	U-Zahl mit Au_{Fs}*) und Au_{Do}
Anilingelb	$C_6H_5 - N=N - C_6H_4 - NH_2$	$>0{,}20$**)
Chrysoidin	$C_6H_5 - N=N - C_6H_3\langle^{NH_2}_{NH_2}$	0,0065 — 0,009
Bismarckbraun†)	$C_6H_4\langle^{N=N - C_6H_3\langle^{NH_2}_{NH_2}}_{NH_2}$ und $C_6H_4\langle^{N=N - C_6H_3\langle^{NH_2}_{NH_2}}_{N=N - C_6H_3\langle^{NH_2}_{NH_2}}$	0,003 — 0,005
Benzidin††)	$NH_2 - C_6H_4 - C_6H_4 - NH_2$	0,005 — 0,008

*) Konzentration aller Farbstoffe 0,001prozentig.
**) Lösung wurde orange ohne Farbenumschlag.
†) Bismarckbraun ist ein Gemisch der beiden angegebenen Substanzen.
††) In Alkohol gelöst. Nur zum Vergleich hier angeführt.

[1]) Der kürzeren Ausdrucksweise wegen wurde hier das Wort Aminogruppe auch für subst. Aminogruppen gebraucht.
[2]) Siehe Anm. 1.

Tabelle IV.

U-Zahl mit Di- und Triphenylmethanfarbstoffen und verwandten Verbindungen.

Farbstoff	Formel	U-Zahl mit Au_{Fs}*)
Tetramethyldiamido-benzophenon**)		0,03 — 0,05
Auramin		0,003 — 0,005
Tetramethyldiamido-diphenylmethan**)		0,002 — 0,003
Tetramethyldiamido-triphenylmethan**) (Leukomalachitgrün)		0,001 — 0,0015
Malachitgrün		0,0025 — 0,004
Rosanilinchlorhydrat		0,001 — 0,002
Methylviolett		0,002 — 0,003
Viktoriablau		0,003 — 0,005
Nachtblau		0,0025 — 0,0035
Methylgrün 00		0,003 — 0,005

*) Konzentration aller Farbstoffe 0,001prozentig.

**) In Alkohol gelöst.

Tabelle IV lehrt, daß die Einführung einer dritten Aminogruppe nur eine geringe Erniedrigung der U-Zahl im Vergleich mit einer Verbindung von ähnlicher Konstitution, aber mit nur zwei NH_2-Gruppen, verursacht (vgl. Malachitgrün und Rosanilinchlorhydrat). Der Versuch mit Methylgrün zeigt weiter, daß die Zunahme der Valenz des basischen Stickstoffatomes von 3 auf 5 praktisch ohne Wirkung auf die U-Zahl ist. An den ersten drei Gliedern dieser Gruppe läßt sich eine interessante Strukturwirkung feststellen. Die Ersetzung der $= C = O$-Gruppe im Tetramethyldiamidobenzophenon durch $= H_2$ erhöht riesig die Wirksamkeit der Verbindung, so daß das erhaltene Tetramethyldiamidodiphenylmethan eine kleinere U-Zahl hat als das Auramin mit seinen drei Aminogruppen. Da Leukomalachitgrün wirksamer ist als Malachitgrün, müssen wir schließen, daß die Chinoidstruktur die U-Zahl erhöht. Die übrigen Verbindungen enthalten drei mehr oder weniger substituierte NH_2-Gruppen und haben annähernd eine U-Zahl von 0,001—0,005. Bei diesen Verbindungen ist die U-Zahl qualitativ proportional dem Molekulargewicht, so daß, in Molen gerechnet, sie sich als gleich wirksam bewiesen.

In Tabelle V begegnen wir hauptsächlich konstitutiven Einflüssen. Alle Verbindungen ähneln hier einander insofern, als sie zwei Aminogruppen enthalten. Sie unterscheiden sich von einander hinsichtlich der Natur der mit den beiden Benzolringen in Verbindung stehenden Atomkomplexe. Im allgemeinen können wir sagen, daß die Ersetzung einer Azingruppe, durch eine Thiazin-, Oxazin- oder Akridingruppe ohne merkliche Wirkung auf die U-Zahl ist.

Nehmen N, S, O basischen Charakter an, wie in den Verbindungen mit , so wirken solche Gruppen wie eine dritte NH_2-Gruppe, denn die U-Zahlen dieser Verbindungen sind die nämlichen wie die der Triaminoverbindungen in Tabelle IV. Die U-Zahl wird durch Anlagerung eines weiteren Benzolringes schwach herabgesetzt. Dies ist deutlich bei Neutralrot und Safranin, Akridinorange und Chrysanilin, sowie auch beim Tetramethyldiamidodiphenylmethan und Tetramethyldiamidotriphenylmethan in Tabelle IV zu beobachten. Der Xanthenfarbstoff Rhodamin 6 G wurde wegen der Aehnlichkeit der Konstitution in die Tabelle eingeschlossen. Seine U-Zahl ist jedoch wegen der Anwesenheit des Säureradikals beträchtlich größer.

Tabelle V.

U-Zahl mit Chinconimin- und Akridinfarbstoffen.

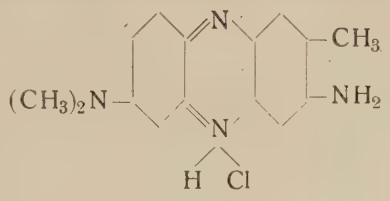
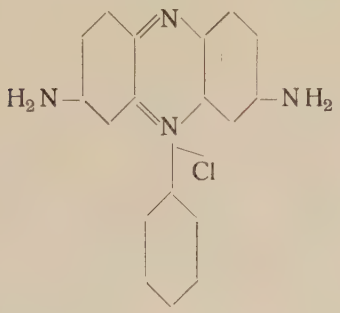
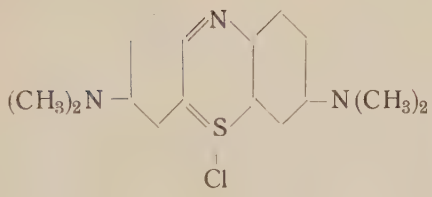
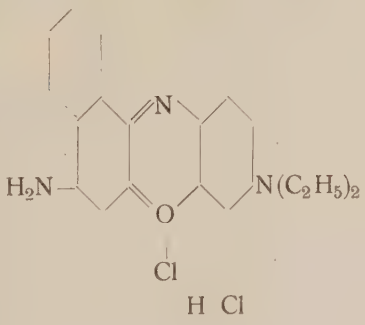
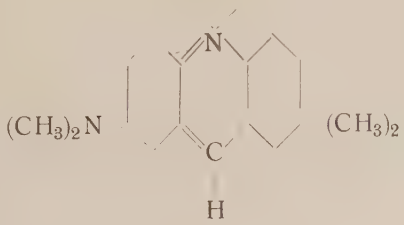
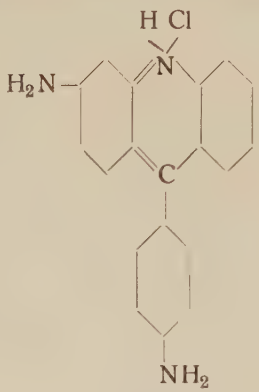
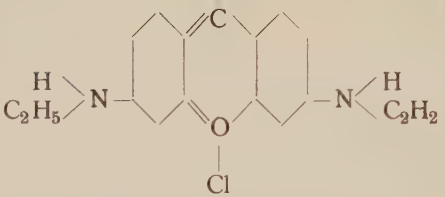
Farbstoff	Formel	U-Zahl mit Au_{Fs}*)
Neutralrot		0,0025 — 0,0040
Safranin		0,002 — 0,0035
Methylenblau 2		0,0015 — 0,0020
Nilblau		0,002 — 0,004
Akridinorange		0,002 — 0,004

Tabelle V (Fortsetzung).

Farbstoff	Formel	U-Zahl mit Au_{Fs}*)
Chrysanilin		0,001 — 0,002
Rhodamin 6 G**)		0,008 — 0,012

*) Konzentration aller Farbstoffe 0,001prozentig.
**) Rhodamin 6 G ist ein Xanthenfarbstoff.

6. Alkaloide.

Bei den Alkaloiden ist zunächst der enorme Unterschied in den U-Zahlen der verschiedenen Gruppen von Interesse (Tabelle VI). Wir sehen auch, daß bei den Chinin- und Kokainbasen die U-Zahl eine charakteristische Konstante für die ganze Gruppe ist, während in den anderen beiden Gruppen ausgeprägte Differenzen in den U-Zahlen der einzelnen Glieder bestehen. Dies ist besonders auffallend beim Thebain, das in enger Beziehung zum Morphin und Kodein steht (s. u.). Leichter verständlich ist es, warum Narkotin eine verschiedene U-Zahl gibt, da es in seiner Molekularstruktur nur eine geringe Aehnlichkeit mit den anderen Gliedern der Gruppe aufweist. Der Unterschied der U-Zahl in den verschiedenen Gruppen kann teilweise durch die Anzahl der basischen Stickstoffatome erklärt werden. Die Chinaalkaloide haben zwei solcher N-Atome und sind zweibasisch. Obgleich

Tabelle VI.
U-Zahl mit Alkaloiden[1]).

Alkaloid	Formel der Basen	Konzentration	U-Zahl mit Au_{Fs}
Chininbasen			
Chininchlorhydrat**)	$C_{20}H_{24}O_2N_2$	0,0001 bis 0,001 prozentig	0,0008 — 0,0012
Conchininchlorhydrat	$C_{20}H_{24}O_2N_2$	0,001	0,001 — 0,0013
Cinchoninchlorhydrat	$C_{19}H_{22}ON_2$	0,001	0,001 — 0,0013
Cinchonidinchlorhydrat	$C_{19}H_{22}ON_2$	0,001	0,0008 — 0,0012
Strychninbasen			
Strychninnitrat*)	$C_{21}H_{22}O_2N_2$	0,01	0,008 — 0,012
Bruzinchlorhydrat**)	$C_{23}H_{26}O_4N_2$	0,01	0,02 — 0,025
Opiumbasen			
Morphinchlorhydrat**)	$C_{17}H_{19}O_3N$	0,1	0,13 — 0,18
Kodeinchlorhydrat	$C_{18}H_{21}O_3N$	0,1	0,13 — 0,18
Thebainchlorhydrat*)**)	$C_{19}H_{21}O_3N$	0,01	0,025 — 0,035
Narkotinchlorhydrat	$C_{22}H_{23}O_7N$	0,02	0,030 — 0,040
Kokainbasen			
Kokainchlorhydrat	$C_{17}H_{21}O_4N$	0,1	0,15 — 0,20
Atropinsulfut	$C_{17}H_{23}O_3N$	0,1	0,15 — 0,20

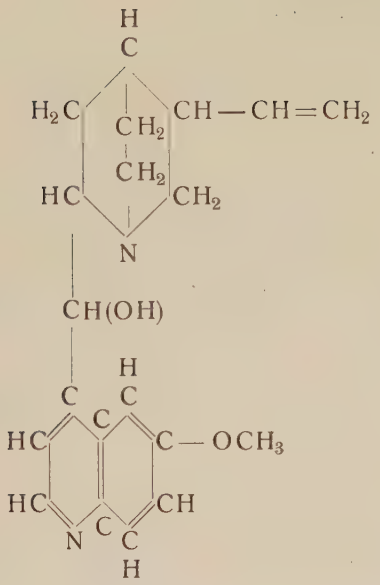
*) Zwei verschiedene Präparate gaben ganz gleiche Werte.

**) Au_{Do} und Au_{Fs} gaben dieselbe U-Zahl. Die Werte mit Au_F waren unregelmäßig größer, z. B. Chinin zweimal, Bruzin sechsmal, Thebain zwölfmal und Morphin 20mal größer als mit Au_{Fs}.

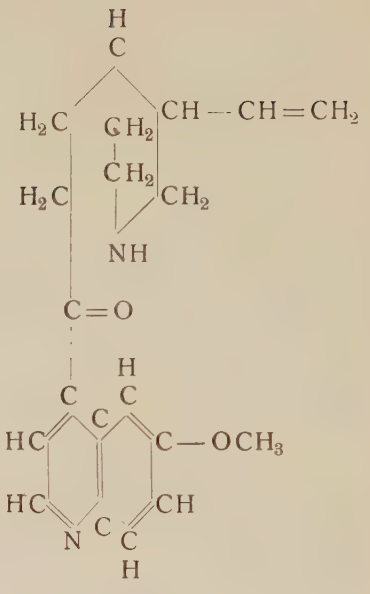
die Strychnosalkaloide zwei N-Atome enthalten, besitzt nur eines basische Eigenschaften, so daß die Strychnos-, Opium- und Kokaalkaloide als monobasisch anzusehen sind. In Uebereinstimmung damit sehen wir, daß die Chininbasen ganz entschieden die kleinsten U-Zahlen ergeben. Die U-Zahlen der anderen Alkaloide schwanken zwischen den beiden Werten 0,03 und 0,20. Da die Basizität aller dieser Verbindungen dieselbe ist, müssen hier konstitutionelle Einflüsse wirksam sein. Die Strukturformeln sind gegenwärtig mit ziemlicher Sicherheit bekannt und können folgendermaßen dargestellt werden:

[1]) Es sei mir gestattet, an dieser Stelle nochmals Herrn Prof. C. Mannich, dem Vorstande des Instituts für pharmazeutische Chemie, für die Ueberlassung der Mehrzahl dieser Präparate meinen ergebensten Dank zu sagen.

Chininbasen[1]).



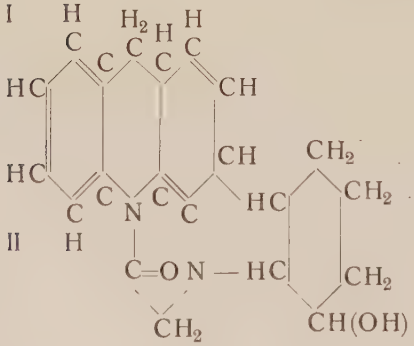
Chinin



Conchinin

Chinin und Conchinon sind daher Isomere. Cinchonin und Cinchonidin, welche durch Ersetzung der OCH_3-Gruppe im Chinin bzw. Conchinin durch H erhalten werden, sind ihrerseits isomer.

Strychninbasen[2]).

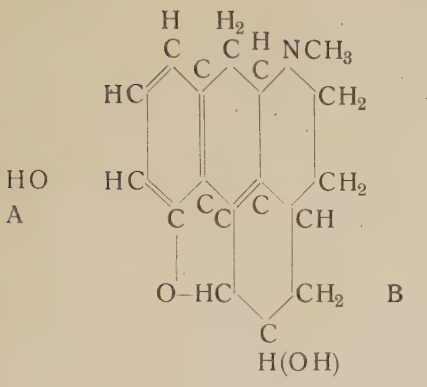


Strychnin.

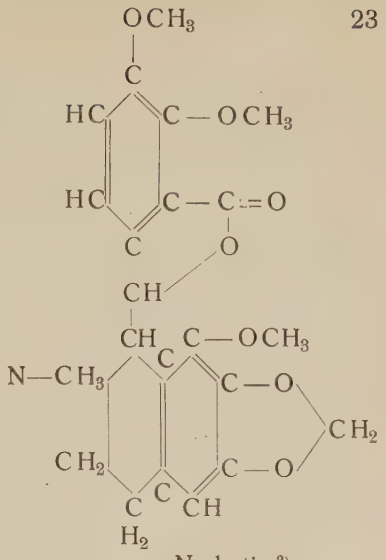
Bruzin wird durch Ersetzung der H-Atome I und II durch die Gruppe OCH_3 erhalten.

[1]) Vgl. A. Kaufmann, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **46**, 1823 (1913).

[2]) Vgl. W. H. Perkin jun. und R. Robertson, Journ. Chem. Soc. **97**, 305 (1910).



Morphin [1])

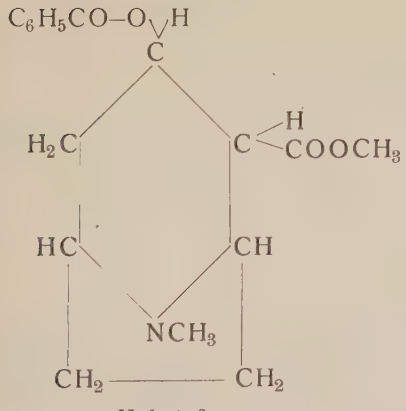


Narkotin [2])

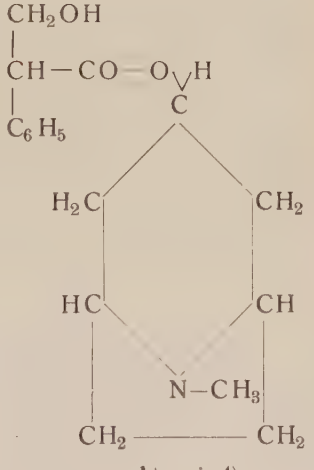
Kodein ist Methylmorphin. Thebain wird durch Ersetzung der Hydroxylgruppe OH A) durch die OCH_3-Gruppe und des Komplexes, B) durch

erhalten. Narkotin hat, wie aus nebenstehender Formel hervorgeht, eine ganz andere Struktur als die anderen Opiumalkaloide.

Kokainbasen.



Kokain [3]).



Atropin [4]).

[1]) R. Pschorr, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **40**, 1984 (1907).
[2]) Freund u. Becher, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **36**, 1521 (1903).
[3]) R. Willstädter, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **29**, 2216 (1896).
[4]) R. Wolfenstein und L. Mamlock, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **41**, 723 (1907).

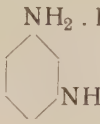
Die Strukturformeln sind derart kompliziert, daß eine Erklärung der Variationen der U-Zahl auf Grund konstitutioneller Einflüsse gegenwärtig unmöglich ist. Die Anwesenheit einer sauren Gruppe in den Kokainbasen scheint die U-Zahl zu erhöhen, denn diese Alkaloide liefern die größten Werte. Gegen die Erwartung jedoch bedingt die zweite Karboxylgruppe im Kokain keinen weiteren Anstieg der U-Zahl gegenüber dem Atropin. Wir haben früher gesehen, daß die Ketongruppe $= C = O$ einen Anstieg der U-Zahl bedingt, und einen weiteren Beleg dafür wird man im Abschnitt 8 finden. Die Chinabasen jedoch bilden eine Ausnahme dieser Regel, da alle vier untersuchten Basen die nämliche U-Zahl haben und nur zwei, nämlich Conchinin und Cinchonidin, die Gruppe $= C = O$ besitzen. Weiter sind Unregelmäßigkeiten in der Wirkung der OCH_3-Gruppe zu beobachten. Bei den Chinaalkaloiden hat die Substitution von OCH_3 durch H keinen Einfluß auf die U-Zahl, während bei den Strychnosalkaloiden dies eine Erhöhung, bei den Opiumalkaloiden eine Verminderung der U-Zahl bewirkt. Es ist ferner möglich, daß eine Beziehung zwischen der U-Zahl und der physiologischen Wirkung besteht. Eine Untersuchung von diesem Gesichtspunkte aus ist sehr schwierig, 1. Da die Alkaloide sich gegen verschiedene Organismen ganz verschieden verhalten (Strychnin ist beispielsweise für den menschlichen Organismus viel giftiger als Chinin, welch letzteres wieder eine sehr kräftige Wirkung auf Mikroorganismen hat); 2. Weil Uebereinstimmung in den U-Zahlen existieren kann, während gleichzeitig Verschiedenheiten in der physiologischen Wirksamkeit vorhanden sind; so z. B. haben alle vier Chinabasen dieselbe U-Zahl, während Chinin und Cinchonin physiologisch wirksamer sind als ihre Isomeren. Wir sind daher zu dem Schlusse gezwungen, daß außer dem konstitutionellen Einfluß auf die U-Zahl gewisse Substanzen noch eine weitere spezifische Wirkung äußern, die für die spezielle Verbindung charakteristisch ist.

7. Amine.

Die einfachen Aminoverbindungen, besonders jene der aromatischen Reihe, sind vom Standpunkte dieser Untersuchung eine der interessantesten und wichtigsten Gruppen von Stickstoffverbindungen. Ihre Formeln sind so einfach, daß die Aenderungen in der U.-Zahl von Verbindung zu Verbindung leicht erklärt werden können. Ferner sind wir imstande, mit den Gliedern einer einzigen homologen Reihe die große Kluft, die früher zwischen den U-Zahlen der Proteine und

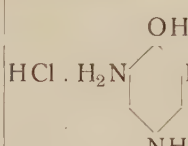
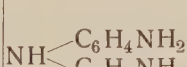
denen der einfachen Aminosäuren bestand, zu überbrücken. Dies zeigt sich besonders schön bei den Aminoderivaten des Benzols und Phenols (vgl. Tab. 7):

Tabelle VII.
U-Zahlen mit Aminen.

Amin	Formel	Konzentration	U-Zahl mit Au_{Fs}
Diäthylamin-chlorhydrat	$(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$	4prozentig	10 — 12
Pentamethylen-diamin-chlorhydrat*)	$HCl \cdot NH_2 \cdot (CH_2)_5NH_2HCl$	0,05-prozentig	0,15 — 0,20
Anilin-chlorhydrat		4,0	8 — 12
m-Phenylen-diamin-chlorhydrat		0,2	0,5 — 0,9
p-Phenylen-diamin-chlorhydrat		0,2	0,2 — 0,5
p-Amidophenol-chlorhydrat		1,0	2 — 3
1-, 2-, 4-Diamidophenol-chlorhydrat		0,10[1])	0,1 — 0,2
		0,10[2])	0,05 — 0,10
		0,01[3])	0,03 — 0,05
		0,005[4])	0,005 — 0,01
		0,002[5])	0,004 — 0,006

*) Lösung, infolge von Kondensationsprodukten gelbbraun gefärbt.
[1]) Bestimmung sofort nach Herstellung der Lösung.
[2]) Bestimmung eine Stunde nach Herstellung der Lösung.
[3]) Bestimmung zwei Stunden nach Herstellung der Lösung.
[4]) Bestimmung am folgenden Morgen nach Herstellung der Lösung.
[5]) Bestimmung am folgenden Abend nach Herstellung der Lösung.

Tabelle VII (Fortsetzung).

Amin	Formel	Konzentration	U-Zahl mit Au_{Fa}
1-, 2-, 4-, 6-Triamidophenolchlorhydrat		0,002[1]) 0,002[2])	0,004 — 0,006 0,003 — 0,005
Diphenylaminchlorhydrat	$(C_6H_5)_2NH \cdot HCl$	5 ccm einer gesättigten Lösung in H_2O ohne Wirkung. Bei Zusatz von alkoholischer Lösung Abscheidung von Kristallen, Lösung blieb rot.	
p-Aminodiphenylaminchlorhydrat		0,01	0,04 — 0,06
Di-p-Diamidodiphenylaminsulfat		0,001	0,004 — 0,006

[1]) Bestimmung sofort nach Herstellung der Lösung.
[2]) Bestimmung am folgenden Morgen nach Herstellung der Lösung.

Bei diesen Verbindungen sehen wir, daß die OH-Gruppe ähnlich, wenn auch nicht so kräftig wie die NH_2-Gruppe wirkt, so daß wir im Triamidophenol eine Verbindung vor uns haben, die mit ihren vier aktiven Gruppen, trotz ihrer sonst einfachen Struktur, ein sehr wirksames Fällungsmittel ist. Ein Vergleich mit den Farbstoffversuchen (Tabelle III, IV und V) zeigt, daß die Einführung einer NH_2-Gruppe oder eines Benzolringes in eine einfache Verbindung eine viel größere Erniedrigung der U-Zahlen bewirkt, als eine ähnliche Substitution in einem höher gebauten Molekül.

So z. B. finden wir:	U-Zahl	Verhältnis
Anilinchlorhydrat	8 — 12	25 : 1
p-Phenylendiaminchlorhydrat	0,3 — 0,5	
Malachitgrün	0,0025 — 0,004	1,2 : 1
Methylviolett	0,002 — 0,003	
p-Phenylendiaminchlorhydrat	0,3 — 0,5	8 : 1
p-Amidodiphenylaminchlorhydrat	0,04 — 0,06	
Akridinorange	0,002 — 0,004	2 : 1
Chrysanilin	0,001 — 0,002	

Bei Bestimmung der U-Zahlen dieser Aminoverbindungen war es notwendig, so rasch als möglich zu arbeiten, da ihre wässerige Lösung chemischen Aenderungen unterliegt, und zwar ist diese Veränderung um so rascher, je mehr NH_2 und OH-Gruppen anwesend sind. Ehe noch die letzten Kristalle des 1-, 2-, 4-, 6-Triamidophenolchlorhydrates gelöst waren, begann die Lösung blau zu werden und war nach einer Stunde tief gefärbt. 1-, 2-, 4-Diamidophenolchlorhydrat erleidet gleichfalls eine Veränderung von Farblos bis zu Tiefrot. In diesem Falle verläuft die Reaktion so langsam, daß ihr Fortschreiten durch die Abnahme der U-Zahl verfolgt werden kann. Nach Ablauf zweier Tage begann sich in der dunkelroten Lösung ein Niederschlag zu bilden, so daß der Versuch abgebrochen wurde. Die beobachtete Reaktion ist ein Kondensationsvorgang, bei dem verschiedene Farbstoffe gebildet werden. Die U-Zahl nahm anfänglich rasch ab, dann immer langsamer und hätte, nach der Extrapolation zu urteilen, einen Endwert von 0,001—0,002 nach $2^1/_2$ bis 3 Tagen erreicht. In Uebereinstimmung damit finden wir, daß eine Prüfung der Ergebnisse der vorhergegangenen Abschnitte die Tatsache ergibt, daß bei Zunahme der Molekülgröße, der Anzahl der NH_2-Gruppen usw. der U-Zahl-Wert sich gleichfalls derselben Grenze nähert.

8. Sonstige Stickstoffverbindungen.

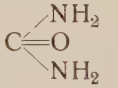
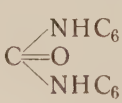
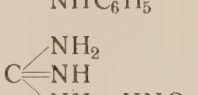
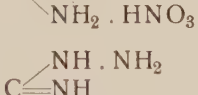
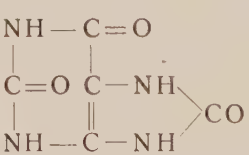
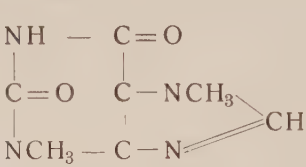
Die übrigen noch zu untersuchenden Stickstoffverbindungen können in zwei Klassen eingeteilt werden: Harnstoffderivate (Tabelle VIII) und heterozyklische Verbindungen (Tabelle IX). Bei ersteren kommt wieder sehr schön die Tatsache zum Ausdruck, daß die = C = O-Gruppe die U-Zahl erhöht. 100 mg Harnstoff verursachten noch keine Fällung, sobald aber die = C = O-Gruppe wie im Guanidin durch = C = NH ersetzt wird, verursachen schon 2—3 mg einen Farbenumschlag. Die Einführung einer anderen NH_2-Gruppe ins Guanidin, wodurch Aminoguanidin entsteht, bewirkt eine leichte Erniedrigung der U-Zahl, jedoch nicht in dem Ausmaße, wie bei den vorhergehenden Fällen beobachtet wurde, wo jede Aminogruppe direkt an einem Kohlenstoffatom angelagert ist.

Ebenso erhöht die Anwesenheit dieser = C = O-Gruppen in der Harnsäure und zweier solcher Gruppen im Theobromin die U-Zahl über die Größenordnung, die bei solch großen und komplizierten Molekülen zu erwarten wäre. Die Unwirksamkeit des Harnstoffs zum

Vergleich zum Guanidinnitrat ist leicht verständlich, wenn man ihre elektrolytische Dissoziation betrachtet. Guanidin ist eine Base von genügender Stärke, um wohldefinierte Salze zu bilden, welche bei Lösung im Wasser in Ionen zerfallen. Anderseits hat die $=C=O$-Gruppe im Harnstoff die basischen Eigenschaften der NH_2-Gruppe stark herabgesetzt. Harnstoff ist nun zwar fähig, Salze wie $CON_2H_4 . HCl$ zu bilden; diese zerfallen aber nach Erdmann und Krutsch[1]) beim Lösen in Wasser in freien Harnstoff und Säure. Der Harnstoff liefert keine Kationen und verursacht daher keine Fällung.

Tabelle VIII.

U-Zahl mit Abkömmlingen des Harnstoffs.

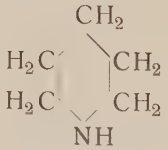
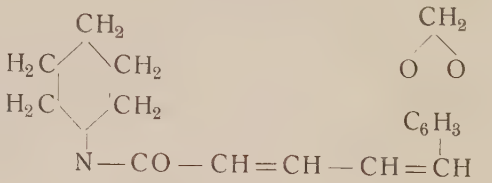
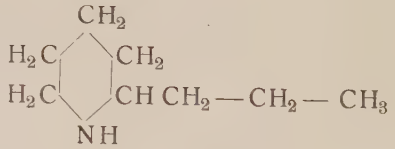
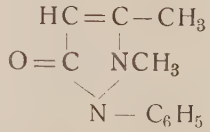
Substanz	Formel	Konzentration	U-Zahl Au_{Fs}	U-Zahl Au_{Do}
Harnstoff .		4-prozentig	> 100	> 100
Diphenylharnstoff		Gesättigt in H_2O und C_2H_5OH	5 ccm ohne Wirkung	5 ccm ohne Wirkung
Guanidinnitrat .		0,5 — 1,0-prozentig	1,8 — 2,3	2 — 3
Amidoguanidinnitrat		0,25 — 0,5-prozentig	0,7 — 0,9	0,8 — 1,1
Harnsäure .		0,01*)	> 0,50	> 0,50
Theobromin .		0,08*)	> 8**)	> 8**)

*) Gesättigt in H^2O.

**) Nach längerem Stehen wurde die Lösung violettrot.

[1]) Erdmann und Krutsch, Journ. f. prakt. Chem. **25**, 506.

Tabelle IX. U-Zahl mit heterozyklischen Verbindungen.

Substanz	Formel	Konzentration	Au_{Fs} U-Zahl Au_{Do}		
Piperidin		0,5 — 1,0 Proz.*) 1 — 10**) 0,01 — 0,1†)	0,4 — 0,6 18 — 30 0,03 — 0,05	0,8 — 1,0 50 — 100 0,06 — 0,10	*) Ein mehrere Jahre altes Präparat von Merck, gelb gefärbt. **) Nr. 1 zweimal abdestilliert. †) Rückstand von der Destillation. ††) Käuflich. Kahlbaum-Präparat, gelb gefärbt. †††) Hier wurde eine neue Au_{Fs}-Lösung benutzt.
Piperin		Gesättigt in H_2O	noch rot nach Zusatz von 10 ccm	noch rot nach Zusatz von 10 ccm	
Koniin ††)		100 Proz.	100 — 120	100 — 120	
Histidin		0,4 — 0,004	0,10 — 0,16	0,12 — 0,20	
Antipyrin		4 Proz.	20 — 28†††)	10 — 16	

Die Ergebnisse der Tabelle IX sind der Hauptsache nach eine Bestätigung der früher gefundenen Tatsachen. Piperidin und Koniin erleiden bei längerem Stehen, infolge Bildung komplexer Kondensationsprodukte, chemische Veränderungen. Diese Kondensationsprodukte sind imstande, die U-Zahl der ursprünglichen Verbindungen stark zu erhöhen, wie am Pyridin ersichtlich ist. Antipyrin würde wahrscheinlich kleinere, den Diaminoverbindungen entsprechende U-Zahl-Werte aufweisen, wenn nicht die $=C=O$-Gruppe im Molekül vorhanden wäre. Die Verschiedenheit der U-Zahlen bei Au_{Fs} und Au_{D_0} wird uns noch in Abschnitt 10 beschäftigen.

9. Abhängigkeit der U-Zahl von der Konzentration des fällenden Reagens.

Es wurde gleich eingangs bemerkt, daß es zur Erhaltung korrekter Werte für die U-Zahl notwendig ist, hinsichtlich einer Anzahl störender Einflüsse gewisse Vorsichtsmaßregeln zu treffen. Einer der wichtigsten unter diesen Einflüssen ist die Konzentration des Fällungsmittels. In den vorangegangenen Tabellen wurde es als wesentlich erachtet, festzustellen, welche Konzentrationen verwendet werden müssen, um die angegebene U-Zahl zu erhalten. Die folgende Tabelle X zeigt deutlich die Abhängigkeit der U-Zahl-Werte von der Konzentration. In Uebereinstimmung mit den Ergebnissen von O. Hauser und A. Lewite[1]), die eine ähnliche Titrationsmethode bei Tantalsäurehydrosol verwendeten, finden wir, daß die Konzentration innerhalb verhältnismäßig weiter Grenzen variieren kann, ohne die U-Zahl zu beeinflussen[2]). Besonders bemerkenswert ist, daß die Uebereinstimmung zwischen Au_{D_0} und Au_{Fs} nur so lange besteht, als sich die Konzentration des Fällungsmittels in dem für U-Zahl-Bestimmungen anwendbaren Bereiche bewegt. Die untere Konzentrationsgrenze für U-Zahl-Bestimmungen ist hauptsächlich durch die Genauigkeit bedingt, mit der der Farbenumschlag von Rot in Violett möglich ist, ein Faktor, der seinerseits von der Koagulationsgeschwindigkeit abhängt. Auch verdünntere Lösungen verursachen Fällung, vorausgesetzt, daß die nämliche Menge vom Fällungsmittel zugesetzt wird, wie im Falle der konzentrierteren Lösung; die Konzentrationen in der erhaltenen Mischung können jedoch so klein sein,

[1]) O. Hauser und A. Lewite, Koll.-Zeitschr. **16**, 33 (1915).

[2]) Dies gilt für wasserlösliche Eiweißkörper. Die U-Zahlen des in NH_4OH löslichen Kaseins variierten wegen der Hydrolyse des Kasein-Ammoniumsalzes.

daß wir uns nun in dem Konzentrationsbereiche befinden, in welchem die Koagulationsgeschwindigkeit sehr klein ist[1]). Der Farbenumschlag erfolgt dann so langsam, daß man, je nach der relativen Zusatzgeschwindigkeit, weit schwankende Mengen des Fällungsmittels als zur Fällung nötig findet. Als Beispiel sei folgender Versuch mit HCl angeführt:

Tropfenzahl HCl pro Minute	20	60	180
ccm $\frac{n}{10}$ HCl erforderlich für den Umschlag in Violett pro 10 ccm Au_{Fs}	1,7—2,0	3,3—3,6	4,5—5,0

1,7—2,0 ccm ergeben aber eine Konzentration, die beträchtlich größer als der Schwellenwert ist, wie man aus folgendem ersieht:

1,5 ccm $\frac{n}{10}$ HCl rot-violett, nach 1—2 Minuten violett-blau,

1,0 „ $\frac{n}{10}$ „ rot, „ 5 „ „

0,5 „ $\frac{n}{10}$ „ rot, „ 3 Stunden violett,

0,2 „ $\frac{n}{10}$ „ rot, „ 3 „ rot.

Ist aber die Konzentration genügend groß, daß nur 0,2—0,4 ccm erforderlich sind, so hat schon ein einzelner Tropfen eine so große Wirkung, daß der Farbumschlag genügend scharf bestimmt werden kann. In solchen Konzentrationen haben kleine Aenderungen in der Zusatzgeschwindigkeit keinen großen Einfluß auf die Genauigkeit der Titration. Dies wird sofort verständlich, wenn man bedenkt, wie außerordentlich enge die Grenzen des Konzentrationsbereiches sind, innerhalb welchem die Koagulationsgeschwindigkeit gemessen werden kann[2]); so findet man beispielsweise bei 10 ccm Au_{Fs} und variierenden Mengen von 0,001 Proz. Gelatine:

0,4 ccm Gelatine sofort blau-violett,

0,3 „ „ sofort violett, in einigen Sekunden blau-violett,

0,2 „ „ sofort rot-violett, in einigen Minuten blau-violett,

0,15 „ „ langsame Aenderung gegen rot-violett, nach 12 Stunden kaum violett,

0,10 „ „ ohne Einfluß.

---

[1]) J. A. Gann, Kolloidchem. Beih. **13**, 63 (1916).

[2]) J. A. Gann, loc. cit. 37.

Tabelle X.

Einfluß der Konzentration des Fällungsmittels auf die U-Zahl.

System	1 Proz.	0,1 Proz.	0,01 Proz.	0,001 Proz.	0,0001 Proz.
Gelatine + Au_{Do}	0,3 — 0,5	< 0,02 ccm	0,002 — 0,0035	0,002 — 0,004	—
Gelatine + Au_{Fs}	0,02*)	< 0,02 ccm	0,002 — 0,004	0,002 — 0,004	—
Wittepepton + Au_{Do}	6 — 8	5 — 8	0,002 — 0,004	0,002 — 0,0035	0,002 — 0,0045
Wittepepton + Au_{Fs}	1 — 2	< 0,02 ccm	0,003 — 0,004	0,002 — 0,004	0,0025 — 0,0045
Protoalbumosen + Au_{Do}	—	4 — 8	0,002 — 0,0045	0,002 — 0,004	—
Protoalbumosen + Au_{Fs}	—	< 0,02 ccm	0,002 — 0,004	0,002 — 0,004	—
Deuteroalbumosen A + Au_{Do}	1 — 2	0,6 — 1,6	0,002 — 0,0045	0,002 — 0,004	—
Deuteroalbumosen A + Au_{Fs}	< 0,02 ccm	< 0,02 ccm	0,002 — 0,004	0,0025 — 0,004	—
Chininchlorhydrat + Au_{Do}	24 — 28**)	< 0,02 ccm	< 0,02 ccm	0,0008 — 0,0012	0,0008 — 0,0012
Chininchlorhydrat + Au_{Fs}	7 — 10**)	< 0,02 ccm	< 0,02 ccm	0,0008 — 0,0012	0,0008 — 0,0012

*) Violettrot. Weiterer Zusatz ohne Einfluß.

**) Bestimmungen mit einer 2prozentigen Lösung.

In diesem Falle führt der Zusatz von ein paar Tropfen des fällenden Mittels von einer Konzentration, die beträchtlich unter dem Schwellenwert gelegen ist, zu einer anderen, bei der die Koagulation praktisch augenblicklich erfolgt.

Die obere Konzentrationsgrenze für U-Zahl-Bestimmungen variiert von Substanz zu Substanz. In den meisten Fällen ist sie durch die Genauigkeit gegeben, mit welcher außerordentlich kleine Volumina des Fällungsmittels dem Goldsol zugesetzt werden können. Das Volumen $< 0{,}02$ ccm bedeutet, daß 0,02 ccm der in Rede stehenden Konzentration augenblicklich einen Farbenumschlag in Dunkelblau verursachten und daß daher dieses Volumen mehr von der Substanz enthielt, als der U-Zahl entsprechen würde. Einige Eiweißkörper, Albumosen, Peptone, sowie Chininchlorhydrat bilden bemerkenswerte Ausnahmen. Bei Erhöhung der Konzentration dieser Substanzen bleiben die U-Zahlen zunächst konstant, werden dann aber plötzlich größer und können sogar ganz unbestimmbar werden. Dies wurde besonders gut bei Gelatine beobachtet, welche, wenn sie mit großer Schnelligkeit und genügendem Ueberschuß zugesetzt wird, selbst bei den sauren Goldsolen Au_{Fs} und Au_{Do} [1]), als Schutzkolloid wirkt. Tabelle XI gibt die Resultate mit Au_{Fs}, woraus die Goldzahlen berechnet wurden. Au_{Do} verhielt sich ähnlich und ergab nur um weniges größere Goldzahlen. Die wichtigste Vorbedingung für das Gelingen der Versuche zur Bestimmung der Goldzahlen liegt in der großen Zusatzgeschwindigkeit. Die Besprechung dieser zweifachen Wirkung der Gelatine findet sich im Abschnitt 14.

Tabelle XI.

Goldzahl von Gelatine und Au_{Fs}.

Farbe	ccm Gelatine*)		
	1 Proz.	0,10 Proz.	0,01 Proz.
Rot	1,00	—	—
„	0,50	5,00	—
„	0,10	1,00	5,00
„	0,05	0,50	3,00
„	—	0,20	2,00
Rotviolett	0,02	0,15	1,50
Violett	—	0,10	1,00

Goldzahl $= 0{,}15 — 0{,}20$.

*) Die Gelatine wurde sehr rasch zugegeben.

[1]) Vgl. R. Zsigmondy, loc. cit. 2.

Tabelle XII.

Einfluß der (H^+)-Konzentration auf die U-Zahl.

Goldsol*)	Gelatine 0,001 Proz.	Rosanilin-chlorhydrat 0,001 Proz.	Chinin-chlorhydrat 0,0005 Proz.	Kokain-chlorhydrat 0,1 Proz.	Histidin-chlorhydrat 0,04 Proz.	Antipyrin 4 Proz.
Au_F (HCl) = 2,740 Milliäquivalent pro Liter	∞	0,003 — 0,004	0,0015 — 0,0020	1,2 — 2,0	> 2,00	> 120
Au_{Fo} (HCl) = 0,000 Milliäquivalent pro Liter	0,0025 — 0,0050	0,002 - 0,003	0,0010 — 0,0015	0,45 — 0,65	0,56 — 0,88	> 120
Au_{Fs} (HCl) = + 1,164 Milliäquivalent pro Liter	0,0020 — 0,0040	0,0012 — 0,002	0,0008 — 0,0011	0,14 — 0,20	0,09 — 0,14	24 — 32
Au_{Fss} (HCl) = + 2,500 Milliäquivalent pro Liter	0,0015 - 0,0035	0,001 — 0,002	0,0007 — 0,0011	0,12 — 0,20	0,06 — 0,10	10 — 16

*) Die HCl-Konzentration wurde anstatt der (H^+) angegeben. Da das Goldsol unmittelbar vor den Versuchen nicht gekocht wurde, dürfte die wahre (H^+) infolge Kohlensäureaufnahme aus der Luft etwas größer sein.

10. Abhängigkeit der U-Zahl von der (H^+) Konzentration.

Die Versuche in Tabelle XII wurden zu dem Zwecke unternommen, die Wirkung verschiedener Säurekonzentrationen auf die U-Zahl zu bestimmen. Es wurden hier vier Säurekonzentrationen untersucht. Die erste mit $(H^+) = -2.740$ oder $(OH^-) = +2{,}740$ Millimol pro Liter entspricht dem gewöhnlichen, nach der Formolmethode hergestellten Goldsol Au_F und die dritte dem in dieser Arbeit immer verwendeten Au_{Fs}[1]). Die beiden anderen Lösungen wurden durch langsamen Zusatz der folgenden Mengen $\frac{n}{10}$ HCl zu Au_F hergestellt:

$$Au_{Fo} = 100 \text{ ccm } Au_F + 2{,}82 \text{ ccm } \frac{n}{10} HCl$$

$$Au_{Fss} = 100 \text{ ccm } Au_F + 5{,}53 \text{ ccm } \frac{n}{10} HCl$$

Die sechs zu diesen Versuchen verwendeten Verbindungen wurden, da sie U-Zahlen ergeben, die von den niedrigsten bis zu den höchsten Werten gehen, als typische Vertreter gewählt. Des Vergleiches wegen wurden diese sechs Verbindungen auch in den folgenden Versuchen, die sich auf den Einfluß verschiedener Eigenschaften der Goldsole auf die U-Zahlen beziehen, verwendet. Tabelle XII zeigt, daß in allen Fällen die U-Zahl mit abnehmender Säurekonzentration zunimmt, daß aber die Größe der Zunahme von Substanz zu Substanz variiert. Im allgemeinen kann man sagen, daß, je kleiner der absolute Wert der U-Zahl ist, umso kleiner auch seine Aenderung bei Vergrößerung oder Verminderung der (H^+)-Konzentration. Die Gelatine bildet wegen ihrer amphoteren Natur eine bemerkenswerte Ausnahme dieser Regel. Die Aenderungen ihrer U-Zahl mit der (H^+) Konzentration sind verhältnismäßig klein, so lange das Goldsol deutlich sauer ist; sie werden bei Annäherung an den Neutralpunkt[2]) rasch größer und nehmen in schwach alkalischen Goldlösungen gänzlich verschiedene Größenordnungen an. Diese Feststellungen sind natürlich für die U-Zahl-Bestimmungen von großer Bedeutung, denn dies heißt, daß geringe Schwankungen in der Säurekonzentration des Au_{Fs} die Genauigkeit nicht merklich beeinträchtigen. Das obige Verhalten erklärt sich am besten aus den Aenderungen der hydrolytischen und elektrolytischen Dissoziation, welchen die verschiedenen Verbindungen bei

[1]) Siehe S. 9.

[2]) Vgl. die Fußnote zu Tabelle XII.

Aenderung der Säurekonzentration unterliegen. Eine Zunahme der hydrolytischen oder eine Abnahme der elektrolytischen Dissoziation setzt die Kationenkonzentration herab, und die Kationen allein sind für die Fällung maßgebend.

11. Abhängigkeit der U-Zahl von der Teilchengröße.

Eine bemerkenswerte Aenderung der U-Zahl ist bei Variation der Größe der Goldteilchen zu beobachten. Zsigmondy[1]) hatte bereits gezeigt, daß Formolgoldsole mit kleinen Teilchen mehr Fuchsin zur vollständigen Fällung benötigen als Lösungen mit gröberen Teilchen. Aehnliche Ergebnisse erhielten wir mit sauren Goldsolen. Tabelle XIII zeigt jedoch, daß dies bei weitem keine allgemeine Regel ist. Wir sehen hier, daß mit Gelatine, Rosanilinchlorid und Chininchlorid ähnliche Variationen der U-Zahl erhalten wurden. In allen drei Fällen war die Aenderung in der U-Zahl mit der Teilchengröße sehr gering. Beim Histidinchlorhydrat, Kokainchlorhydrat und Antipyrin andererseits erfolgte die Aenderung nicht nur in entgegengesetzter Richtung, sondern war auch bedeutend größer. Gegenwärtig ist noch keine Erklärung für dieses abnorme Verhalten gefunden worden. Da diejenigen Substanzen mit kleinen U-Zahlen ganz indifferent, solche mit U-Zahlen größer als 0,1 sehr empfindlich gegen Variationen der Teilchengröße sind, lag es nahe, daran zu denken, ob nicht die Größe der U-Zahlen in naher Beziehung zu dieser Erscheinung steht. Dies ist aber nicht immer der Fall, denn die Alkalisalze mit einer U-Zahl von annähernd 20[1]) verhalten sich ebenso wie Substanzen mit kleinen U-Zahlen. Es darf nicht vergessen werden, daß Na Cl eine einfache anorganische Verbindung ist, während die anderen Substanzen mehr oder weniger komplizierte, organische Körper sind, die möglicherweise gegen kolloides Gold unbekannte spezifische Wirkungen äußern. Es sei darauf hingewiesen, daß wir in Abschnitt 12 einer ähnlichen abnormen Wirkung bei diesen drei Substanzen begegnen werden.

Die in Tabelle 13 verwendeten kolloiden Lösungen wurden nach den allgemeinen, S. 9—10 beschriebenen Methoden hergestellt; die nebenstehenden Zahlen bedeuten die Anzahl ccm Keimlösung, die bei Herstellung der Au_F-Lösungen verwendet wurden. Durch die Verwendung verschiedener Mengen von Keimlösung wurden verschiedene

[1]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie (Leipzig 1912), 222.
[2]) R. Zsigmondy, loc. cit. 2.

Tabelle XIII.

Einfluß der Teilchengröße des kolloiden Goldes auf die U-Zahlen.

Goldsol	Gelatine 0,001 Proz.	Rosanilin-chlorhydrat 0,001 Proz.	Chinin-chlorhydrat 0,0005 Proz.	Kokain-chlorhydrat 0,1 Proz.	Histidin-chlorhydrat 0,04 Proz.	Antipyrin 4 Proz.
Au_{Fs} 32	0,002 — 0,004	0,0012 — 0,0022	0,0008 — 0,0012	0,15 — 0,22	0,10 — 0,16	24 — 32
Au_{Fs} 16	0,002 — 0,004	0,0012 — 0,0020	0,0008 — 0,0012	0,15 — 0,22	0,10 — 0,16	24 — 32
Au_{Fs} 8	0,002 — 0,004	0,0012 — 0,0018	0,0007 — 0,0010	0,35 — 0,45	0,16 — 0,20	50 — 80
Au_{Fs} 4	0,002 — 0,004	0,0010 — 0,0020	0,0007 — 0,0010	0,50 — 0,80	0,24 — 0,40	> 120
Au_{Fs} 2	0,0018 — 0,0035	0,0010 — 0,0018	0,0007 — 0,0010	0,60 — 1,00	0,28 — 0,48	> 120

Mengen von Alkali in die Au_F-Lösung gebracht, welcher Umstand durch Zusatz der berechneten Säuremenge kompensiert wurde.

So z. B. erforderte Au_{Fs} 32 4,13 ccm $\frac{n}{10}$ HCl pro 100 ccm, während $Au_{Fs}2$ 4,04 ccm $\frac{n}{10}$ HCl pro 100 ccm erforderte. $Au_{Fs}8$ ist die gewöhnliche Au_{Fs}-Lösung, die sonst bei diesen Untersuchungen verwendet wurde.

Die Lösung $Au_{Fs}32$ war sowohl im auffallenden als durchgehenden Licht klar und rein rot. $Au_{Fs}8$ war deutlich opalisierend und erschien im reflektierten Lichte rötlichbraun. $Au_{Fs}4$ war im durchscheinenden Lichte weniger intensiv rot, im reflektierten ganz braun. $Au_{Fs}2$ war im durchfallenden Lichte purpurrot, im auffallenden lichtbraun. Die kolloiden Teilchen waren hier schon so groß, daß nach 24 bis 36 Stunden die Absetzung derselben begann. Alle Hydrosole wurden jedoch unmittelbar nach der Herstellung verwendet, so daß störende Einflüsse infolge Absetzung ausgeschlossen waren.

12. Abhängigkeit der U-Zahl von der Verdünnung der Goldlösung.

Wir finden hier ein weiteres Beispiel für die im vorigen Abschnitte beobachtete Abnormität. Gelatine, Rosanilinhydrat und Chininchlorhydrat verhalten sich, wie erwartet wurde, nämlich, daß, je verdünnter das Goldsol, also je kleiner die Zahl der Goldteilchen ist, um so weniger vom Fällungsmittel zur Koagulation erforderlich ist. Die übrigen drei Substanzen verhalten sich andererseits gerade entgegengesetzt. Der Parallelismus geht noch weiter, indem, ebenso wie in dem obigen Beispiel mit der Größenzunahme der Goldteilchen, hier mit der Zunahme der Verdünnung, die Aenderung der U-Zahl bei Gelatine usw. sehr klein, hingegen bei Kokain- und Histinchlorhydrat sowie bei Antipyrin viel größer ist. (Tabelle XIV.)

Bei diesen Versuchen wurde die ursprüngliche Au_{Fs}-Lösung verdünnt und 10 ccm des verdünnten Hydrosols untersucht. Da durch diesen Vorgang die $[H^+]$-Konzentration proportional der Verdünnung vermindert wird, sollten die U-Zahlen entsprechend den Angaben in Tabelle XII variieren. Wäre die Aenderung in der $[H^+]$-Konzentration allein für die Variation der U-Zahl verantwortlich, so müßte diese sowohl beim Kokain- als Histidinchlorhydrat bei einer achtfachen Verdünnung von

Tabelle XIV.

Einfluß der Verdünnung des kolloiden Goldes auf die U-Zahl.

Goldhydrosol	Gelatine 0,001 Proz.	Rosanilin-hydrinchlorid 0,001 Proz.	Chinin-chlorhydrat 0,0005 Proz.	Kokain-chlorhydrat 0,1 Proz.	Histidin-chlorhydrat 0,04 Proz.	Antipyrin 4 Proz.
Au_{Fs}	0,002 — 0,004	0,001 — 0,002	0,0008 — 0,0012	0,15 — 0,20	0,12 - 0,20	24 — 32
Au_{Fs} zweifach verdünnt	0,002 — 0,004	0,001 — 0,0018	0,0008 - 0,0010	0,60 — 1,00	0,40 - 0,56	28 — 40
Au_{Fs} vierfach verdünnt	0,002 - 0,0035	0,001 — 0,002	0,0007 — 0,0010	1,00 — 1,50	0,80 — 1,20	40 — 56
Au_{Fs} achtfach verdünnt	0,002 — 0,003	ungenau	0,0004 — 0,0008	1,30 — 2,00	> 2,00	> 120

Au_{Fs} gleich 0,3 — 0,4 sein. Beide Körper ergeben aber U-Zahlen, die um ein Vielfaches größer sind als dieser Wert. (Eine ähnliche Berechnung für Antipyrin war leider nicht möglich, da aus Tabelle XII nur zwei Werte zur Konstruktion [H^+], U-Zahl-Kurve zur Verfügung standen.) Aus dieser Berechnung müssen wir schließen, daß für das abnorme Verhalten dieser Substanzen ein anderer Faktor verantwortlich ist. Es ist weiter wahrscheinlich, daß der nämliche Faktor die Ursache der im vorigen Abschnitte beobachteten Abnormität war.

13. Abhängigkeit der U-Zahlen von der Darstellungsmethode des kolloiden Goldes.

Schließlich wurde auch eine Anzahl von sauren Goldhydrosolen untersucht, um zu sehen, ob die Herstellungsmethode des Goldhydrosols von merklichem Einfluß auf die U-Zahlen ist. Die Versuchsergebnisse finden sich in Tabelle XV verzeichnet. Die HCl- und Goldkonzentrationen, sowie das allgemeine Aussehen der verwendeten Hydrosole sind in Tabelle XVI angegeben. Au_{Fs}I und Au_{Do}I sind die gewöhnlichen in dieser Arbeit gebrauchten Hydrosole. Au_{Fs}II und Au_{Do}II sind Vergleichslösungen. Für die Herstellung der anderen Lösungen bin ich Herrn Josef Reitstötter zu Dank verpflichtet. Ueber die Herstellung dieser Hydrosole wird Herr Reitstötter selbst berichten. Die U-Zahlen in Tabelle XV variieren mehr oder weniger von Hydrosol zu Hydrosol. Eine Durchsicht von Tabelle XVI lehrt jedoch, daß die Schwankungen der U-Zahlen dieser Hydrosole auf Verschiedenheiten in der HCl- und Goldkonzentration, sowie der Größe der Kolloidteilchen zurückgeführt werden können. Die sich nach Abschnitt 10 — 12 ergebenden Schlußfolgerungen werden hier bestätigt. Die U-Zahlen von Kokain- und Histidinchlorhydrat und Antipyrin nehmen bei Zunahme der (H^+)-Konzentration ab, bei Zunahme der Verdünnung und Teilchengröße zu, während die U-Zahlen von Gelatine, Rosanilinchlorhydrat und Chininchlorhydrat verhältnismäßig wenig durch diese Umstände beeinflußt werden. Au_{HH}I weicht etwas von dieser Regel ab, doch wurden ähnliche Unregelmäßigkeiten in seiner Wirkung auch von Reitstötter in anderer Hinsicht beobachtet. Der allgemeine Schluß, der aus den Tabellen 15 und 16 gewonnen werden kann, ist der, daß die U-Zahl von der Herstellungsmethode des sauren Goldhydrosols unabhängig ist, sofern man Teilchenzahl und (H^+)-Konzentration konstant hält.

Tabellle XV.

Einfluß der Darstellungsmethode des kolloiden Goldes auf die U-Zahlen.

Goldhydrosol	Gelatine 0,001 Proz.	Rosanilin-chlorhydrat 0,001 Proz.	Chinin-chlorhydrat 0,0005 Proz.	Kokain-chlorhydrat 0,1 Proz.	Histidin-chlorhydrat 0,04 Proz.	Antipyrin 4 Proz.
Au_{Fs} I	0,002 — 0,004	0,001 — 0,002	0,0008 — 0,0012	0,15 — 0,20	0,10 — 0,16	26 — 34
Au_{Fs} II	0,002 — 0,004	0,001 — 0,002	0,0008 — 0,0012	0,15 — 0,22	0,12 — 0,20	24 — 32
Au_{Do} I	0,002 — 0,004	0,001 — 0,002	0,0008 — 0,0012	0,20 — 0,40	0,12 — 0,20	10 — 16
Au_{Do} II	0,002 — 0,004	0,001 — 0,002	0,0008 — 0,0012	0,20 — 0,30	0,12 — 0,20	10 — 14
Au_{HH} I	0,002 — 0,004	0,0008 — 0,0015	0,0015 — 0,003	0,30 — 0,40	0,24 — 0,44	40 — 80
Au_{HH} II	0,002 — 0,004	0,001 — 0,002	0,0008 — 0,0012	0,40 — 0,60	0,14 — 0,24	16 — 24
Au_{HH}2 V	0,0015 — 0,003	0,0008 — 0,0015	0,0006 — 0,001	—	0,12 — 0,18	12 — 20
Au_{Hyx}	0,002 — 0,004	0,0012 — 0,002	0,0008 — 0,0012	0,20 — 0,40	0,20 — 0,40	28 — 48
Au_{Hyx} IV	0,002 — 0,004	0,001 — 0,002	0,0008 — 0,0012	1,20 — 2,00	0,44 — 0,72	> 120
$Au_{H_2O_2}$	0,0025 — 0,005	0,001 — 0,0018	0,001 — 0,0015	—	0,12 — 0,16	20 — 28
$Au_{H_2O_2}$ 4 V	0,0015 — 0,003	0,0008 — 0,0015	0,0006 — 0,001	1,40 — 2,00	0,20 — 0,26	28 — 40

Tabelle XVI. (Anhang zu Tabelle XV.)
Eigenschaften der Goldlösungen.

Goldhydrosol	(HCl)-Konzentration. Milliäquivalent pro Liter	mg Au pro Liter	Aussehen der Lösungen
Au_{Fs} I	1,164	55,60	Hochrot. Im auffallenden Licht etwas trübe
Au_{Fs} II	1,164	55,60	Hochrot. Ein wenig trüber als Au_{Fs} I
Au_{Do} I	1,164	57,40	Violettrot im durchfallenden, braun und trübe im auffallenden Lichte
Au_{Do} II	1,164	57,40	Aehnlich Au_{Do} I, mit einem etwas stärkeren Stich ins Violette
Au_{HH} I	1,212	59,80	Hochrot, fast klar
Au_{HH} II	1,212	59,80	Hochrot, etwas trübe
Au_{HH} 2 V	0,662	32,70	Hochgelbrot, vollständig klar
Au_{Hyx}	1,212	59,80	Violettrot, fast klar
Au_{Hyx} I V	— 0,156	32,70	Hochgelbrot, vollständig klar
$Au_{H_2O_2}$	1,212	59,80	Violettrot im durchfallenden, braun und trübe im auffallenden Licht
$Au_{H_2O_2}$ 4 V	0,662	32,70	Violett, klar

14. Theoretische Betrachtungen.

Die hier untersuchte Fällung des kolloiden Goldes kann ohne Zweifel in den meisten Fällen auf Elektrolytfällung zurückgeführt werden. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, hatten wir es mit reinen, wohl definierten Verbindungen zu tun, die bei Lösung in Wasser oder sehr verdünnter Salzsäure einer Spaltung in Ionen fähig sind. Die so gebildeten Kationen werden von den Goldteilchen adsorbiert, neutralisieren deren negative Ladung, und wenn dies so weit fortgeht, bis die Teilchen unter ihr kritisches Potential entladen werden, erfolgt Fällung. Wir sahen, daß jene Faktoren, welche die Konzentration der Kationen vermindern, sei

dies nun durch Dissoziationsrückdrängung oder Bildung der freien Base infolge Hydrolyse, die U-Zahlen erhöhen. Alles dies spricht sehr zu Gunsten einer Art von Elektrolytfällung. Bei den Eiweißkörpern (Tabelle I) ist die Sache etwas anders. Diese Substanzen, namentlich die komplexeren, sind typische Kolloide, so daß außer der Elektrolytfällung noch eine andere Erklärungsmöglichkeit besteht, nämlich die der gegenseitigen Ausfällung entgegengesetzt geladener Kolloide. Diese letztere Erklärung wurde von Zsigmondy[1]) bei der Fällung saurer Goldhydrosole durch Eiweißkörper angenommen. Der Fällungswert des Farbstoffes Fuchsin, den er ebenfalls bestimmte, und als übereinstimmend mit den U-Zahlen der Proteine fand, wurde auf Elektrolytfällung durch das Fuchsinkation zurückgeführt. Die folgenden Versuche in Tabelle III—VIII zeigen, daß diese Uebereinstimmung keine bloß zufällige ist, sondern daß viele Verbindungen verschiedener Typen denselben Wert ergeben. Wir werden daher vor die Frage gestellt: Haben wir es mit zwei gänzlich voneinander unabhängigen Erscheinungen zu tun, oder besteht irgend eine Beziehung zwischen denselben? Bevor wir darauf antworten können, ist es notwendig, das Verhalten von Eiweißkörpern und speziell von Gelatine von dem Standpunkt der beiden eben genannten Theorien zu betrachten.

Nach der auf der gegenseitigen Ausfällung entgegengesetzt geladener Kolloide[2]) beruhenden Erklärung, sollte man eine optimale Fällungszone erwarten, an welche beiderseits Zonen von unvollständiger Ausfällung grenzen, welche ihrerseits wieder an Zonen grenzen, in denen überhaupt keine Fällung erfolgt. Ist die Gelatine im Ueberschuß, so wird sie von Gold adsorbiert und ladet dasselbe um und umgekehrt, wenn das Gold im Ueberschuß ist. Wie folgender Versuch zeigt, ist diese optimale Fällungszone tatsächlich zu beobachten (vgl. die Tabelle auf der nächsten Seite).

Daraus wird verständlich, daß der rasche Zusatz von Gelatine in Tabelle XI notwendig war, um jene niedrigen Gelatinekonzentrationen zu vermeiden, die teilweise oder vollständige Fällung geben, andererseits spielt die Geschwindigkeit, mit der wir das Goldhydrosol zu einem Ueberschuß von Gelatine geben, keine Rolle bei der Reaktion, weil die letztere dann stets im Ueber-

[1]) R. Zsigmondy, vgl. S. 4.
[2]) Vgl. S. 7.

schuß vorhanden ist. Es ist ferner möglich, Säure und Gelatine zu mischen und hierauf das alkalische Hydrosol Au_F hinzuzufügen. In allen drei Fällen wurde eine Goldzahl von 0,20 erhalten.

Anzahl mg Gelatine pro 10 ccm Au_{Fs}	Beobachtung
0 — 0,001	keine Fällung — Lösung bleibt rot
0,001 — 0,0015	teilweise Fällung — Lösung wird nach Stunden rotviolett
0,0015 — 0,10	vollständige Fällung — Lösung wird sofort violett oder blau
0,10 — 0,30	teilweise Fällung — Lösung wird nach Stunden rotviolett
0,30 — ∞	keine Fällung — Lösung bleibt rot

Nach der Theorie der Elektrolytfällung wäre folgendes zu erwarten. Die Gelatine ist wegen ihrer amphoteren Natur fähig, sowohl mit Säuren als Alkalien Salze zu bilden. Im ersten Falle bildet der Gelatinmolekülkomplex das Kation, während er in alkalischer Lösung als Anion fungiert. Da das negativ geladene Gold gegen Kationen sehr empfindlich ist, die Anzahl der Gelatinekationen aber von der relativen Säurekonzentration abhängt, so sollten wir erwarten, daß sich kolloides Gold gegen alkalische Gelatinelösungen indifferent verhält, durch saure Lösungen aber gefällt wird. Dies ist auch wirklich der Fall, wie die Wirkung von verdünnten Gelatinelösungen auf Au_F und Au_{Fs} lehrt. Die Schutzwirkung in sauren Goldhydrosolen, welche eintritt, wenn die Gelatine im Ueberschuß vorhanden ist, kann man dann in zweierlei Weise erklären:

Erstens: Die Adsorption der Kationen des gebildeten Gelatinechlorhydrats ist so groß, daß die negativen Goldteilchen nicht nur entladen, sondern auch umgeladen werden, und zwar geschieht dies so rasch, daß nur wenige der entladenden Teilchen koagulieren, ehe die Umladung vollständig ist. Diese adsorbierten Kationen des Gelatinechlorhydrats wirken nun wie eine Hülle, um die jetzt positiv geladenen Goldteilchen (ähnlich wie die Gelatine selbst um die negativen Goldteilchen in dem schwach alkalischen Hydrosol Au_F) und schützen die Goldteilchen, indem sie eine Koagulation bei nachträglichem Kochsalzzusatz verhindern.

Zweitens: Die Gelatine ist eine derart schwache Base, daß eine HCl-Konzentration von 10^{-8}-Millimol pro Liter nur einen Teil derselben in das salzsaure Salz übergeführt hat. Die nicht in Reaktion getretene Gelatine ist aber noch imstande, das Goldhydrosol ebenso wie in alkalischer Lösung zu schützen. Die Anwesenheit einer (H^+)-Konzentration von 10^{-8}-Millimol hat daher die Fähigkeit der Gelatine, kolloides Gold zu schützen, nicht vernichtet, obwohl hierdurch die Bildung eines neuen kräftigen Fällungsmittels (nämlich Gelatinechlorhydrat) ermöglicht wurde. Eine genaue Feststellung und Beschreibung der Faktoren zu geben, die die Erscheinung beherrschen, ist hier unmöglich. Anscheinend aber haben wir es mit einer Reihe von einander widerstreitenden Umständen zu tun, wie der Geschwindigkeit, mit der die Gelatine das Gold schützt, der Koagulationsgeschwindigkeit und der Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens eines Gelatinekations mit einem Goldteilchen, ehe dieses noch genügend von einer Schutzhülle der freien Gelatine umgeben ist. Um also Schutz zu erreichen, ist ein großer Ueberschuß von Gelatine nötig. Dies würde dann erklären, warum Gelatine gegen Au_{Fs} eine Goldzahl von 0,15—0,20, gegen Au_F nur eine solche von 0,001—0,05 zeigt. Zur Unterstützung dieser zweiten Anschauung der Theorie der Elektrolytfällung sei ferner die Tatsache erwähnt, daß selbst, wenn wir zu Au_{Fs} einen solchen Ueberschuß an Gelatine zusetzen, daß mit NaCl keine Farbenänderung bewirkt werden kann, der Zusatz der Gelatine selbst einen schwach violetten Stich erzeugt, was darauf hindeutet, daß einige Goldteilchen koaguliert werden und daß diese Sekundärteilchen von der Gelatine gegen weitere Koagulation geschützt werden. Ein ähnliches Ergebnis kommt beim gleichzeitigen Zusatz von Gelatine und NaCl zu Au_F zustande. Wir ersehen daraus ganz deutlich eine Wirkungs-Analogie zwischen dem realen Elektrolyten NaCl und dem hypothetischen Elektrolyten Gelatinechlorid.

Ein noch überzeugenderer Beweis für die Auffassung der Fällung durch Eiweiß als Elektrolytfällung liegt in der Tatsache, daß in Hinsicht auf Wirksamkeit ein allmählicher Uebergang von den unwirksamen Aminosäuren über die Peptone zu den komplizierten Eiweißkörpern besteht und daß dieser Uebergang von einer entsprechenden Aenderung der U-Zahl begleitet wird. (Siehe Tabelle XVII A.) An keinem Punkte der Reihe erscheint eine plötzliche Aenderung oder Unterbrechung, welche den Eintritt irgend eines neuen Faktors an-

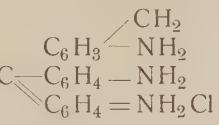
deuten würde. Des Vergleiches wegen sind in Tabelle XVII B die U-Zahlwerte einiger aromatischer Aminoverbindungen angeführt.

Tabelle XVII.

A		B	
Substanz	U-Zahl	Substanz	U-Zahl
Glykokoll . .	> 80	Anilin HCl .	8 — 12
Leuzylglyzin .	> 20	p-Amidophenol HCl . .	2 — 3
Histidin HCl .	0,10 — 0,20	1-2-4-Diamidophenol HCl .	0,10 — 0,20
Pepton (aus Wittepepton) .	0,04 — 0,06	p-Amidodiphenylamin HCl .	0,04 — 0,06
Erepton . .	0,02 — 0,04	Tetramethyldiamidobenzophenon . .	0,03 — 0,05
Albumosen . .	0,002 — 0,004	Malachitgrün .	0,0025 — 0,004
Gelatine . .	0,002 — 0,004	Methylviolett .	0,002 — 0,003

Trotz des Umstandes, daß in XVII B die Lösungen aller Verbindungen ausgesprochen kristalloiden Charakter haben, während bei XVII A nur die niederen Glieder kristalloid, die höheren aber typische Kolloide sind, ist der Parallelismus in der allmählichen Abnahme der U-Zahlen so auffallend, daß beiden Reihen die gleiche Gesetzmäßigkeit zu Grunde liegen dürfte. Dies weist darauf hin, daß die Theorie der Elektrolytfällung gleicherweise auch auf die durch Eiweißkörper verursachten Fällungsvorgänge angewendet werden kann. Eine auffallende Koinzidenz der Tatsachen wird ersichtlich, wenn wir die Ergebnisse der letzten Seiten zusammenfassen. Sowohl die Theorie der Elektrolytfällung, als jene der gegenseitigen Ausfällung der Kolloide ist imstande, eine ausreichende Erklärung der Gelatinewirkung zu geben. Noch bemerkenswerter ist die Tatsache, daß beide Theorien in keinem Punkte einander widersprechen; in der Tat reichen beide aus zur Erklärung desselben Phänomens. Wir haben es dann noch mit einer sehr interessanten Serie von Reaktionen zu tun, bei welchen eine der teilnehmenden Substanzen von der einfachen Molekulargröße bis zur Größe der Kolloidteilchen variieren kann; mit anderen Worten: es besteht ein allmählicher Uebergang von der gewöhnlichen Elektrolytfällung zu dem als gegenseitige Ausfällung entgegengesetzt geladener Kolloide bekannten Phänomen.

Wir haben noch die außerordentlich großen Unterschiede in den U-Zahlen verschiedener Verbindungen zu erklären. Die Wertigkeitsregel, welche sich bei verschiedenen anorganischen Verbindungen als so wertvoll erwiesen hat, kann uns hier nur geringe Dienste leisten. Nur in einigen Fällen, wie beim Anilin, Phenylendiamin; Mono- und Diaminophenol; Mono- und Diaminophenylenamin, und den Strychninbasen (oder Opium oder Kokainbasen) sowie Chininbasen, scheint diese Regel anwendbar zu sein. Diese Substanzen unterscheiden sich von einander hinsichtlich der Anzahl der basischen N-Atome, aber es muß betont werden, daß die Form des festen Salzes uns nur wenig über die Natur der in wässeriger oder schwach salzsaurer Lösung gebildeten Ionen aussagt. Als ein typisches Beispiel sei das Rosanilin erwähnt[1]). Diese Verbindung vermag mit ein, zwei oder drei Molekülen HCl-Salze zu bilden, aber die Lösungen der zwei- oder dreibasischen Salze sind nur bei Gegenwart starker HCl stabil; bei Lösung in reinem Wasser wird HCl frei, und so entsteht der gewöhnliche monobasische Farbstoff, das Rosanilinchlorhydrat:



Aehnliche Reaktionen verlaufen wahrscheinlich auch bei den einfacheren Polyaminoverbindungen, so daß die Wertigkeitsregel hier nur mit Vorsicht gebraucht werden kann. Diese Regel ist auch außerstande, die außerordentlich kräftige Fällungswirkung vieler Verbindungen, die nur einwertige Kationen abspalten, zu erklären.

Eine befriedigendere Erklärung für die Unterschiede in den U-Zahlen läßt sich erbringen unter der Annahme, daß die Adsorbierbarkeit der Kationen den vorliegenden Reaktionen zugrunde liegt, wie das ja auch nach Freundlich's[2]) Koagulationstheorie bei der Elektrolytefällung der lyophoben Kolloide angenommen wird. Freundlich hat bezüglich der gleichwertigen Ionen gezeigt, daß eine um so geringere Ionenkonzentration zur Entladung der Teilchen erforderlich ist, je größer die Adsorbierbarkeit des betreffenden Stoffes. So ergibt sich nach ihm bezüglich der Adsorbierbarkeit die Reihenfolge: NaCl, Guanidinnitrat, Strychninnitrat, Neufuchsin. Dieselbe Reihenfolge finden wir auch in Tabelle XVIII, Spalte C, aber nicht immer

[1]) Vgl. auch die Wirkung des Harnstoffes S. 975 ff.

[2]) H. Freundlich, Zeitschr. f. phys. Chem. **73**, 385 (1910), und H. Freundlich und H. Schucht ibid. **85**, 644 (1913).

ist die Uebereinstimmung eine so gute. Der hier gegebene Fällungswert [1]) ist aus den mittleren U-Zahlen und dem Molekurlargewicht der betreffenden Verbindung erhalten worden; d. h. $F = \frac{U \,.\, \text{Zahl} \times 1000}{M \times (10 + V)}$, wo F der Fällungswert in Millimol pro Liter bedeutet, und V das Volumen in ccm, welche die angegebene U-Zahl gibt.

Um den Einfluß der Molekulargröße auf das Ergebnis der bisherigen Reaktionen festzustellen, ist es besser an Stelle der U-Zahl die relative Wirksamkeit zum Vergleich heranzuziehen, da die letztere ein Maß für die zur Erreichung des Farbenumschlages unter sonst gleichen Bedingungen nötige Molekülzahl bildet.

Tabelle XVIII.

Substanz	A Molekulargewicht	B U-Zahl	C Fällungswert F in Millimol pro Liter	D Relative Wirksamkeit $\frac{1}{F} \times 34{,}0$
NaCl	58,5	20,5	34,0	1
Anilin HCl . .	129,6	10,0	7,53	4,5
Guanidin HNO_3 .	122,1	2,5	2,00	17,0
P-Amidophenol HCl	145,6	2,5	1,67	20,3
P-Phenylendiamin HCl . . .	144,7	0,4	0,271	125
1-2-4-Diamidophenol HCl .	160,6	0,15	0,092	370
Morphin HCl . .	341,7	0,155	0,446	762
P-Amidodiphenylamin HCl . .	220,7	0,05	0,0215	1580
Narkotin HCl . .	449,8	0,035	0,00765	4440
Chrysoidin . .	212,3	0,0078	0,00340	10000
Strychnin HNO_3 .	397,2	0,010	0,00333	10300
1-2-4-6-Triamidophenol HCl .	175,7	0,005	0,00277	12300
Malachitgrün . .	364,8	0,0033	0,000875	38800
Rosanilin HCl .	337,8	0,0015	0,000437	77800
Chinin HCl . .	360,8	0,0010	0,000274	124000

[1]) Obgleich gegen die Titrationsmethode zur Bestimmung der Fällungswerte gewisse theoretische Bedenken vorliegen (H. Freundlich, Koll.-Zeitschr. **16**, 36 (1915) ist ihre Anwendung bei den gebrauchten Methoden nicht so bedenklich.

Ein Blick auf Tabelle XVIII lehrt, daß die relative Wirksamkeit im allgemeinen mit der Molekulargröße stark zunimmt; andererseits erkennt man aber auch recht beträchtliche konstitutive Einflüsse. Dies gibt sich z. B. zu erkennen bei dem relativ einfachen 1-2-4-6 Triamidophenolchlorhydrat (Molekulargewicht = 175,7), das in den Tabellen hinter solchen Stoffen steht, die ein viel höheres Molekulargewicht besitzen (Narkotin HCl mit Molekulargewicht = 449,8 und Chrysoidin mit Molekulargewicht = 212,3). Die große Zahl der Aminogruppen ist hier das Dominierende.

Ohne auf die Theorie der Färberei einzugehen, seien hier einige Punkte erwähnt, die sich aus den Tabellen III, IV, V, VII und XVIII ergeben. Die Zunahme in der Anzahl der basischen, auxochromen Gruppen vergrößert die relative Wirksamkeit der Verbindungen, ebenso wie sie den Farbstoffcharakter erhöht. Weiter üben die verschiedenen auxochromen Gruppen verschiedene Wirkungen auf die U-Zahl aus und zwar im gleichen Sinne wie bei der Färberei. In beiden Fällen wird diese Wirkung qualitativ ausgedrückt durch die Reihe $NH_2 > OH >$ Säureradikale. Bei den U-Zahl-Bestimmungen ist die Wirkung der Sulfosäuregruppe so groß, daß Farbstoffe wie Säurefuchsin kolloides Gold nicht fällen. Bei den chromophoren Gruppen hört diese Analogie auf. Diese Gruppen, welche einer Verbindung den Farbstoffcharakter erteilen, haben die Tendenz, die U-Zahl zu erhöhen und, je sauerer Natur sie sind, umso größer ist diese Wirkung.

15. Zusammenfassung.

1. Der Fällungswert (U-Zahl) von sauren Goldhydrosolen wurde für folgende Klassen von Stickstoffverbindungen bestimmt: Eiweiß- und Eiweißabbauprodukte, Farbstoffe, Alkaloide, einfache Amine, Harnstoffderivate und verschiedene heterozyklische Verbindungen.

2. Die U-Zahl ist eine höchst konstitutive Eigenschaft des Fällungsmittels. Als wichtigste Erfahrungstatsachen bezüglich der konstitutiven Eigenschaften sind die folgenden festgestellt worden:

a) Die Anwesenheit von mindestens einer basischen Stickstoffgruppe ist notwendig.

b) In homologen Reihen sind die U-Zahlen umso kleiner, je größer die Zahl der Amino- bzw. Alkylaminogruppen ist.

c) Die auxochrome Gruppe OH erniedrigt die U-Zahl, erhöht also die Wirksamkeit, wenn auch nicht in dem Maße als die NH_2-

Gruppe, während die starken sauren auxochromen Gruppen die U-Zahl erhöhen.

d) Die basische Azin-Thiazin-Oxazin- und Akridinstruktur ist einer dritten NH_2-Gruppe gleichwertig.

e) Die chromophoren Gruppen erhöhen die U-Zahl in umso stärkerem Maße, je sauerer sie sind.

f) Je größer die U-Zahl, umso größer ist die Wirkung, welche durch Einführung irgend einer neuen Gruppe herbeigeführt wird.

g) Im allgemeinen ist die U-Zahl viel abhängiger von der Zahl der auxochromen Gruppen als von der Kompliziertheit der molekularen Struktur. Wenn wir jedoch die Wirksamkeit der Stoffe in molekularen Konzentrationen vergleichen, so zeigte sich u. a. ein sehr bedeutender Einfluß des Molekulargewichts und der Kompliziertheit der Struktur.

3. Die U-Zahl variiert mit gewissen Eigenschaften des Goldhydrosols; im allgemeinen nimmt sie bei steigendem Alkaligehalt, steigendem Zerteilungsgrad und steigender Konzentration des Goldhydrosols langsam zu. Gewisse Substanzen mit großen U-Zahlen wie Kokainchlorhydrat, Histidinchlorhydrat und Antipyrin bilden insofern Ausnahmen, als die U-Zahlen bei wachsendem Zerteilungsgrad und wachsender Konzentration der Goldlösung rasch abnehmen. So lange aber obige Eigenschaften konstant bleiben, sind die U-Zahlen unabhängig von der Herstellungsmethode des Goldhydrosols.

4. Die U-Zahl ist innerhalb verhältnismäßig weiter Grenzen von der Konzentration des Fällungsmittels unabhängig. Die untere Konzentrationsgrenze wird durch die Koagulationsgeschwindigkeit bestimmt, die obere Grenze durch Genauigkeit der Abmessung kleiner Volumina des Fällungsmittels. Die Proteine, Albumosen und Peptone bilden bemerkenswerte Ausnahmen, indem die U-Zahlen mit steigender Konzentration zunehmen.

5. Die Fällung saurer Goldhydrosole durch organische Verbindungen ist im allgemeinen als Elektrolytfällung aufzufassen. Bei den Eiweißkörpern kann die Fällung auch durch gegenseitige Ausflockung entgegengesetzt geladener Kolloide erklärt werden. Die Eiweißkörper und ihre Abbauprodukte bilden ein interessantes Beispiel des allmählichen Uebergangs des einen Erscheinungsgebietes in das andere.

6. Gelatine kann gegenüber sauren Goldhydrosolen sowohl als Fällungsmittel wie als Schutzkolloid fungieren. Die erhaltene Goldzahl beträgt 0,15—0,20 gegen 0,005—0,01 bei alkalischen Goldhydrosolen. Dieses doppelsinnige Verhalten kann auf Grund beider in Punkt 5 dargelegten Theorien erklärt werden.

7. Der gewaltige Unterschied in den U-Zahlen verschiedener organischer Verbindungen kann nur teilweise auf Grund der Wertigkeitsregel erklärt werden, eine befriedigendere Erklärung stützt sich auf den Unterschied in der Adsorption einwertiger Ionen. Es besteht ein ausgesprochener Parallelismus zwischen der U-Zahl und dem Adsorptionsvermögen einer Verbindung und ihrem Verhalten von dem Standpunkt der Färberei.

8. Bei genauer Einhaltung der Vorschriften gibt die Bestimmung der U-Zahl stets reproduzierbare Werte.

Göttingen.

Anorganisches Institut der Universität.

Lebenslauf.

Am 8. August 1889 wurde ich in Wooster Ohio, in den Vereinigten Staaten geboren. Mein Vater war Arzt. Nach achtjährigem Studium in der „Public School“ und vierjährigem in der „High School“ wurde ich im Jahre 1907 in der Wooster Universität immatrikuliert. Ich studierte hier zwei Jahre und ging dann nach der „Case School of Applied Science“, Cleveland Ohio, wo ich im Sommer 1911 den Grad „Bachelor of Science“ erhielt. Das letzte Jahr in „Case School“ war ich auch Assistent für Anorganische Chemie. Der Herbst 1911 fand mich im „Massachusetts Institute of Technology“. Hier war ich zwei Jahre lang Assistent für Analytische Chemie, während ich gleichzeitig weiter studierte, so daß ich im Sommer 1913 den Grad eines „Master of Science“ erhielt. Dann reiste ich nach Deutschland und wurde im Winter-Semester 1913/14 an der Technischen Hochschule zu Braunschweig immatrikuliert, wo ich die Diplomarbeit ausführte und das Verbandsexamen ablegte. Im Sommer-Semester 1914 studierte ich an der Universität Göttingen, kehrte aber im Herbst 1914 nach Braunschweig zurück. Die Diplom-Hauptprüfung und Doktor-Ingenieur-Prüfung habe ich dort im Juli 1915 bestanden. Herbst 1915 fand mich noch einmal in Göttingen. Mit der Bearbeitung der vorliegenden Doktorarbeit war ich im Winter-Semester 1915/16 und Sommer-Semester 1916 beschäftigt.

Buchdruckerei Albert Hille, Dresden -N.